

HANDBUCH DER PHYSIK

UNTER REDAKTIONELLER MITWIRKUNG VON

R. GRAMMEL-STUTT GART · F. HENNING-BERLIN

H. KONEN-BONN · H. THIRRING-WIEN · F. TRENDELENBURG-BERLIN

W. WESTPHAL-BERLIN

HERAUSGEGEBEN VON

H. GEIGER UND KARL SCHEEL

BAND X

THERMISCHE EIGENSCHAFTEN
DER STOFFE



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1926

PHOTOCHEMIE UND PHOTOGRAPHISCHE CHEMIKALIENKUNDE

BEARBEITET VON

A. COEHN · G. JUNG · J. DAIMER

MIT 68 ABBILDUNGEN



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1926 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

ISBN 978-3-7091-5255-3

ISBN 978-3-7091-5403-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-7091-5403-8

Inhaltsverzeichnis

Seite

Photochemie von Prof. Dr. A. COEHN, Göttingen und Priv.-Doz. Dr. G. JUNG,
Greifswald (Mit 68 Abbildungen)

I. Einleitung	1
II. Grundgesetze und Arbeitsmethoden der Photochemie	2
A. Das GROTHUS-DRAPERSche Grundgesetz der Photochemie..	2
B. Das Lichtmengengesetz von VAN 'T HOFF	4
C. Arbeitsmethoden der Photochemie	6
Lichtquellen. Ultrarotes Gebiet	6
Lichtquellen mit kontinuierlichem sichtbarem Spektrum	7
Lichtquellen mit kontinuierlichem ultraviolettem Spektrum	10
Quecksilberbogenlampen	13
Metallfunken	17
Resonanzlampen	19
Erzeugung monochromatischen Lichtes. Monochromatoren.....	19
Lichtfilter	21
Absorptionsmeßmethoden	29
Absorptionsmessungen mit Spektralphotometern	29
Photographische Methoden	30
Lichtelektrische Methoden	33
Absorptionsmessungen mit Thermosäule und Bolometer.....	36
III. Chemische Wirkungen des Lichtes vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie	42
Die Wirkung stehender Wellen.....	42
IV. Die Quantenregeln in der Photochemie	51
A. Das photochemische Äquivalentgesetz und seine Folgerungen	51
B. Experimentelle Prüfungen des Äquivalentgesetzes	55
Die Ammoniakzersetzung	55
Die Ozonbildung	62
Die Bromwasserstoffzersetzung	62
Die Jodwasserstoffzersetzung	64
Die Chlorierung von Trichlorbrommethan	64
Die Kohlensäureassimilation	65
Die Zersetzung der festen Silberhalogenide	66
C. Der primäre photochemische Vorgang	67
D. Sensibilisierte Reaktionen	75
V. Die Sekundärreaktionen	78
A. Reaktionsketten	78
B. Geschwindigkeit und Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen	83
C. Stationäre Zustände in belichteten Systemen	90
Schwefeltrioxydgleichgewicht	94
Halogenwasserstoffe	95
Anthracen-Dianthracen-Gleichgewicht	96

	Seite
VI. Zusammenstellung der wichtigsten Lichtreaktionen	96
A. Anorganische Lichtreaktionen	97
Wasserstoff	97
Stickstoff	98
Phosphor	100
Arsen	100
Antimon	100
Wismut	101
Sauerstoff	101
Schwefel	102
Selen	103
Tellur	104
Chlor	104
Brom	106
Jod	107
Mangan	108
Chrom	108
Molybdän	109
Wolfram	109
Uran	109
Eisen	110
Kobalt	110
Palladium	111
Iridium	111
Platin	111
Silicium	111
Zinn	111
Blei	111
Thallium	112
Zink	112
Quecksilber	112
Kupfer	114
Silber	114
Gold	115
Natrium	116
Kalium	116
Caesium	116
B. Organische Lichtreaktionen. Isomerisierung bei Belichtung	117
Platzwechsel im Molekül	117
Konfigurationsänderungen	119
Polymerisation	122
Intramolekulare Aneinanderlagerung	125
Depolymerisation	126
C. Organische Lichtreaktionen. Spaltungen und Zersetzungen bei Belichtung	126
Desoxydationen	127
Dehydrierungen	127
Photohydrolysen	128
D. Organische Lichtreaktionen. Durch Belichtung bewirkte Anlagerungen (Amid- und Anilidbildungen)	131
E. Organische Lichtreaktionen, Photooxydationen	132
Oxydation der Alkohole und Phenole	134
Oxydation der Ketone und Chinone	135
Oxydation der Aldehyde	136
Oxydation der Säuren	137

	Seite
F. Organische Lichtreaktionen. Chlorierung und Bromierung..	140
Chlorierungen	140
Bromierungen	141
G. Organische Lichtreaktionen. Kernkondensationen	142
VII. Leuchtreaktionen.....	143
A. Chemilumineszenzen in der belebten und unbelebten Natur	143
Der Mechanismus der Leuchtreaktionen	144
Methoden zur Erzeugung und Untersuchung des Reaktionsleuchtens ..	149
Heterochrome Photometrie	155
Das mechanische Lichtäquivalent	156
Spektralanalytisch untersuchte Leuchtreaktionen	159
B. Das Leuchten bei der Bildung der Alkalihalogenide aus den Elementen	159
C. Chemilumineszenz bei der Oxydation von Silicon	163
D. Das Leuchten beim Zerfall von Chloracid.....	165
E. Chemilumineszenzen mit aktivem Wasserstoff	166
Photographische Chemikalienkunde von Dr. J. DAIMER, Wien	
Alphabetische Gruppierung der wichtigsten in der photographischen Praxis verwendeten Chemikalien. Einzelheiten s. Namen- und Sachverzeichnis....	179
Namen- und Sachverzeichnis	285

Vorwort

Das vorliegende Handbuch soll über den heutigen Stand der wissenschaftlichen und angewandten Photographie unterrichten. Durch zweckmäßige Unterteilung des Stoffes, durch Heranziehung erster Fachleute auf den in Betracht kommenden Einzelgebieten, durch Beschaffung einwandfreien Bild- und Tabellenmaterials wurde eine zeitgemäße umfassende Darstellung der wissenschaftlichen und angewandten Photographie unter besonderer Hervorhebung alles Wesentlichen angestrebt.

Das Handbuch ist nicht nur für den Forscher auf dem Gebiete der Photographie (als besondere Wissenschaft), sondern auch für alle jene bestimmt, die sich der Photographie als Hilfsmittel oder Hilfswissenschaft bedienen; auch dem in der photographischen Industrie Tätigen soll das Handbuch von Nutzen sein.

Wien, im Juni 1929
Graphische Lehr- und Versuchsanstalt

Der Herausgeber

Photochemie

Von

A. Coehn, Göttingen und **G. Jung**, Greifswald

Mit 68 Abbildungen

I. Einleitung

Die Aufgabe der Photochemie ist die Untersuchung derjenigen Wechselwirkungen zwischen strahlender Energie und Materie, bei denen die Materie chemische Veränderungen erleidet. Daraus ergibt sich eine Zweiteilung der Photochemie: Es werden sowohl diejenigen Vorgänge betrachtet, bei denen die strahlende Energie chemische Änderungen hervorruft, als auch solche, bei denen durch chemische Änderungen Licht erzeugt wird. Die erste Gruppe bezeichnen wir als photochemische Vorgänge schlechthin (Lichtreaktionen), die zweite Gruppe als Chemilumineszenzvorgänge (Leuchtreaktionen). Dabei verstehen wir unter Licht und strahlender Energie Strahlung aus dem gesamten elektromagnetischen Spektrum. Allerdings sind Strahlungswirkungen von längerer Wellenlänge als der des kürzesten Ultrarot bisher nicht bekannt und die Erzeugung von Strahlung durch chemische Reaktionen ist bisher nur im Gebiete des sichtbaren und ultravioletten Spektrums möglich gewesen.

Die photochemischen Forschungsmethoden unterscheiden sich wesentlich nach dem dabei verfolgten Ziele. Dieses kann ein präparatives sein oder aber darin bestehen, durch eingehende vergleichende Betrachtungen den Mechanismus des speziellen Vorgangs aufzuklären. In der Geschichte der Photochemie ist die präparative Seite die ältere. Eine fast unübersehbare Menge von Beobachtungsmaterial verschiedener Art ist in der früheren Periode zusammengetragen worden. Die Verknüpfung und vergleichende Betrachtung der älteren Untersuchungen ließ wichtige Gesetze und Zusammenhänge erkennen, jedoch mußte der Mechanismus von Licht- und Leuchtreaktionen ungeklärt bleiben, solange man vom elementaren Mechanismus der Lichtabsorption und -emission keine brauchbare Vorstellung entwickelt hatte.

Die moderne, von RUTHERFORD und BOHR begründete Lehre vom Bau der Atome und Moleküle schuf hierin erst Wandel. Es ist nunmehr möglich, an Hand der modernen Vorstellungen das sonst schwer zu überblickende Gebiet von einem Standpunkt aus zu behandeln, wobei wir allerdings von restloser Klärung der Einzelvorgänge fast überall noch weit entfernt sind und bestimmte Wirkungen, z. B. des polarisierten Lichtes oder der stehenden Wellen vorläufig unverständlich bleiben. Immerhin scheinen die Grundlagen der Vorstellungen von Lichtabsorption und -emission experimentell soweit gesichert zu sein, daß der Versuch gerechtfertigt ist, eine solche Betrachtung durchzuführen. Dies ist um so mehr der Fall, als diese Vorstellungen nicht nur manche Vorgänge quantitativ zu beschreiben gestatten, sondern auch Licht- und Leuchtreaktionen

vorhersehen ließen, die bisher unbekannt waren. So ziehen beide Untersuchungsmethoden, sowohl die chemisch-präparative, als auch die auf die Aufklärung des Mechanismus des speziellen Vorgangs gerichtete, gleicherweise Nutzen aus der BOHRschen Theorie.

II. Grundgesetze und Arbeitsmethoden der Photochemie

A. Das Grotthus-Drapersche Grundgesetz der Photochemie

Schon frühzeitig hat man erkannt, daß die Verminderung der Intensität des Lichtes beim Durchgang durch Materie im Zusammenhang steht mit der durch das Licht hervorgerufenen chemischen Wirkung. GROTTIUS¹ hat wohl als erster diesen Zusammenhang erkannt. Unabhängig von ihm kam später DRAPER² zu einer klaren Formulierung des hier bestehenden Gesetzes, das man das Grundgesetz der Photochemie nennt. Sein Inhalt läßt sich so ausdrücken: Damit chemische Änderungen unter dem Einflusse der Bestrahlung überhaupt stattfinden können, ist es notwendig, daß Licht absorbiert wird. Nun ist aber die Bedingung, daß Licht absorbiert wird, zwar notwendig, damit chemische Änderungen eintreten, aber offensichtlich nicht hinreichend. Es gibt eine große Zahl von Stoffen, die zwar Licht absorbieren, also „farbig“ sind, aber trotzdem im Lichte chemisch nicht verändert werden. Das GROTTIUS-DRAPERSche Gesetz macht daher eine zwar sehr wichtige, aber doch rein qualitative Aussage, und es erhebt sich die Frage, wie die Größe der Lichtabsorption mit der photochemischen Empfindlichkeit in den verschiedenen Spektralgebieten zusammenhängt. Um diese Frage zu entscheiden, muß man ein Maß für die Lichtschwächung, d. h. die Absorption in den verschiedenen Spektralgebieten einführen. Das geschieht durch das LAMBERTSche Gesetz. Es falle einfarbiges Licht von der Intensität J_0 in ein homogenes Medium ein und es sei die Intensität beim Austritt aus der d cm dicken Schicht J , dann ist nach dem LAMBERTSchen Absorptionsgesetz

$$\frac{J}{J_0} = e^{-a \cdot d}. \quad (1)$$

Dabei ist e die Basis der natürlichen Logarithmen und a ein Koeffizient, der für das durchstrahlte Medium und die Farbe des Lichtes charakteristisch ist. Man nennt a den Absorptionskoeffizienten. Durch Umformung erhält man

$$\log \frac{J_0}{J} = a \cdot d \cdot \log_{10} e = E \cdot d. \quad (2)$$

E nennt man den Extinktionskoeffizienten, seine anschauliche Bedeutung erkennt man, wenn man sich $E = a \log e$ für die Schichtdicke $d = 1$ (cm oder mm) gemessen denkt, dann ist $\frac{1}{E}$ die Dicke derjenigen Schicht (in cm oder mm), welche das einfallende Licht auf $\frac{1}{10}$ seiner Intensität schwächt. Für Gase und Lösungen kann man in vielen Fällen das von BEER erweiterte LAMBERTSche Gesetz anwenden. Ist c die Konzentration eines Stoffes, etwa ausgedrückt in Mol oder Millimol gelöster Substanz pro Liter, so ist nach dem BEERSchen Gesetz der Absorptionskoeffizient a des Stoffes proportional seiner Konzentration c , also

$$a = k \cdot c, \quad (3)$$

d. h.

$$\frac{J}{J_0} = e^{-k \cdot c \cdot d} = 10^{-K \cdot c \cdot d}, \quad (4)$$

¹ Gilberts Annalen 61, 50, 1817.

² Phil. Mag. [3], 19, 195, 1841; ebenda [3], 26, 470, 1845.

wenn man $k \cdot \log_{10} e = K$ setzt. K nennt man den molekularen oder prozentualen Extinktionskoeffizienten. Bei der Anwendung der LAMBERT-BEERSchen Formel muß man aber beachten, daß in manchen Fällen die BEERSche Annahme (3), daß der Absorptionskoeffizient der Konzentration c proportional ist, nicht zutrifft. Wenn in einem absorbierenden System solche verschiedenartige Stoffe von den Konzentrationen $c_1, c_2, c_3 \dots$, mit den Extinktionskoeffizienten $K_1, K_2, K_3 \dots$ vorhanden sind, die sich gegenseitig nicht optisch beeinflussen, so ist

$$\log \frac{J_0}{J} = (K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2 + \dots) d \tag{5}$$

oder in Worten: Der Absorptionskoeffizient des gesamten Systems ist gleich der Summe der Absorptionskoeffizienten der das System zusammensetzenden Bestandteile. Die Anwendbarkeit der Formel (5) muß aber ebenso wie die der Formel (4) in jedem speziellen Falle besonders geprüft werden.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Darstellungen des Absorptionsgesetzes. In der Tabelle 1 sind die betreffenden Formeln und die für die darin vorkommenden Größen gebräuchlichen Bezeichnungen zusammengestellt. Leider ist die Benutzung der Ausdrücke Extinktions- und Absorptionskoeffizient oder -index in der Literatur nicht einheitlich. Inhaltlich sind die verschiedenen Darstellungen des Absorptionsgesetzes natürlich vollständig gleichwertig.

Tabelle 1. Darstellungen des Absorptionsgesetzes

Es bedeuten: c die Konzentration, d die Schichtdicke, λ die Wellenlänge des Lichtes (gemessen in denselben Einheiten wie d).

$\frac{J}{J_0}$	Bezeichnung
$e^{-a \cdot d}$	a = Absorptionskoeffizient
$10^{-E \cdot d}$	E = Extinktionskoeffizient (auch mit ε bezeichnet)
$10^{-K \cdot c \cdot d}$	K = molekularer oder prozentualer Extinktionskoeffizient
$e^{-\frac{4 \pi \kappa d}{\lambda}}$	κ = Absorptionsindex
β^d	β = Transmissionskoeffizient

Tabelle 2 enthält die aus den Definitionsgleichungen der Tabelle 1 sich ergebenden Beziehungen zwischen a, E, K, κ und β .

Tabelle 2. Beziehungen zwischen den Größen a, E, K, κ, β

	a	E	K	κ	β
$a =$	a	$2,3026 \cdot E$	$2,3026 \cdot K \cdot c$	$12,5664 \cdot \frac{\kappa}{\lambda}$	$-2,3026 \cdot \log \beta$
$E =$	$0,4343 \cdot a$	E	$K \cdot c$	$5,4575 \cdot \frac{\kappa}{\lambda}$	$-\log \beta$
$K =$	$0,4343 \cdot \frac{a}{c}$	$\frac{E}{c}$	K	$5,4575 \cdot \frac{\kappa}{c \cdot \lambda}$	$-\frac{\log \beta}{c}$
$\kappa =$	$0,07958 \cdot a \cdot \lambda$	$0,18323 \cdot E \lambda$	$0,18323 \cdot K \cdot c \cdot \lambda$	κ	$-0,18323 \lambda \log \beta$
$\beta =$	$10^{-0,4343 a}$	10^{-E}	$10^{-K \cdot c}$	$10^{-5,4575 \frac{\kappa}{\lambda}}$	β

Das LAMBERTSche Absorptionsgesetz gibt den zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen der Intensität J_0 des in ein Medium eindringenden Lichtes und der Intensität J desselben Lichtes nach dem Durchlaufen einer bestimmten Schichtdicke wieder. Das Verhältnis $\frac{J_0}{J}$ ist aber wegen der Reflexion des Lichtes an den Wänden des Troges, in dem sich das absorbierende Medium befindet (oder bei festen absorbierenden Medien wegen der Reflexion an den Grenzflächen), vom Verhältnis $\frac{\text{auffallende Intensität}}{\text{durchgelassene Intensität}} = \frac{J_a}{J_0}$ verschieden. Nach den FRESNELSchen Formeln kann man die Differenz zwischen auffallendem und eindringendem Licht aus dem Einfallswinkel und den Brechungsindizes berechnen. Fallen Strahlen der Intensität J_a aus einem Medium mit dem Brechungsindex n_a auf die Oberfläche eines zweiten Mediums mit dem Brechungsindex n_m unter dem Einfallswinkel ϑ auf, so werden sie teils reflektiert, teils treten sie unter dem Brechungswinkel φ in das zweite Medium ein. Der Bruchteil des reflektierten Lichtes ist dann nach FRESNEL

$$\frac{J_r}{J_a} = \frac{1}{2} \left(\frac{\operatorname{tg}^2(\vartheta - \varphi)}{\operatorname{tg}^2(\vartheta + \varphi)} + \frac{\sin^2(\vartheta - \varphi)}{\sin^2(\vartheta + \varphi)} \right),$$

wenn mit J_r die Intensität des reflektierten Lichtes bezeichnet wird. φ ergibt sich aus dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \vartheta} = \frac{n_a}{n_m}.$$

In das zweite Medium dringt dann der Rest der Strahlungsintensität, also $J_a - J_r = J_0$ ein. Praktisch liegt gewöhnlich der Fall vor, daß die Lichtstrahlen senkrecht auffallen (z. B. auf die planparallelen Flächen von Absorptionsgefäßen); dann vereinfacht sich die allgemeine FRESNELSche Formel zu

$$\frac{J_r}{J_a} = \left(\frac{\frac{n_m}{n_a} - 1}{\frac{n_m}{n_a} + 1} \right)^2.$$

Daraus folgt für die in das zweite Medium eindringende Strahlung

$$J_0 = J_a - J_r = J_a \left(1 - \left(\frac{\frac{n_m}{n_a} - 1}{\frac{n_m}{n_a} + 1} \right)^2 \right).$$

Die Reflexionsverluste müssen streng genommen für jeden Übergang des Lichtes aus einem in ein anderes Medium berechnet werden, sie fallen aber nur dann ins Gewicht, wenn n_m und n_a wesentlich verschieden sind. Für den Übergang Luft ($n_a = 1$) \rightarrow Glas ($n_m \sim 1,5$) ist z. B. bei senkrechtem Einfall das Verhältnis $\frac{J_r}{J_a} = \frac{1}{25}$, in das Glas treten also nur $\frac{24}{25}$ der auffallenden Intensität ein. Der Reflexionsverlust beim Übergang Medium 1 \rightarrow Medium 2 und senkrechtem Einfall ist derselbe wie beim Übergang Medium 2 \rightarrow Medium 1.

B. Das Lichtmengengesetz von van 't Hoff

BUNSEN und ROSCOE¹ leiteten aus ihren Untersuchungen am Chlorknallgas die Regel ab, daß für den photochemischen Umsatz das Produkt aus Beleuchtungsintensität J und Zeitdauer t der Belichtung maßgebend ist. Der photochemische

¹ Pogg. Ann. 117, 536 (1862).

Effekt soll also derselbe sein, wenn man t_1 sec lang die Beleuchtungsintensität J_1 oder t_2 sec die Intensität J_2 anwendet, wenn nur

$$J_1 \cdot t_1 = J_2 \cdot t_2$$

ist. Bei der Chlorwasserstoffbildung aus reinen Ausgangsgasen ist dieses Gesetz wenigstens in den Anfangsstadien der Reaktion gut erfüllt, wie viele spätere Beobachtungen zeigten. Jedoch wurden bei anderen Reaktionen erhebliche Abweichungen beobachtet. Diese können verschiedene Ursachen haben.

Ist die Absorption des Systems stark und verschwindet der lichtabsorbierende Bestandteil während der Reaktion in merklicher Menge, so muß bei gleichbleibender Beleuchtungsintensität die Absorption abnehmen, aber gerade auf die absorbierte Lichtmenge kommt es nach dem GROTHUS-DRAPERSchen Gesetz an. Man muß daher den Umsatz nicht wie BUNSEN und ROSCOE mit der auffallenden, sondern mit der absorbierten Lichtmenge vergleichen. Diese Folgerung zog zuerst VAN 'T HOFF,¹ der die Vermutung aussprach, daß die gesamte während der Bestrahlung absorbierte Lichtmenge den chemischen Umsatz bestimmt. Dieses VAN 'T HOFFSche Lichtmengengesetz ist in einer weit größeren Anzahl von Fällen gültig als das BUNSEN-ROSCOE'Sche Gesetz. So konnte z. B. festgestellt werden, daß für das Ausbleichen dünner Farbstoff-Kollodiumhäutchen² das VAN 'T HOFFSche Gesetz streng gilt, während wegen des Verschwindens des lichtabsorbierenden Farbstoffes bei der Reaktion das BUNSEN und ROSCOE'Sche Gesetz nicht richtig sein kann. Aber auch das VAN 'T HOFFSche Gesetz gilt nicht bei allen photochemischen Reaktionen. Die Abweichungen wurden erst verständlich, als man erkannt hatte, daß in einem absorbierenden Stoffe nicht, wie man nach der klassischen Theorie annehmen konnte, alle Moleküle am Absorptionsvorgang gleichmäßig beteiligt sind, sondern nur einzelne ausgezeichnete. Die Anzahl dieser wenigen vom Licht während einer gewissen Bestrahlungszeit „beanspruchten“ Moleküle ist zwar der absorbierten Lichtmenge proportional, aber es hängt ganz von dem Mechanismus der Reaktion ab, ob dies auch für den beobachteten chemischen Umsatz gilt (s. Kap. IV, Abschn. C). So ist die photochemische Bromwasserstoffbildung proportional $\sqrt{\text{abs. Lichtintens.}}$ und die Kohlensäureassimilation in der Pflanze hängt in komplizierterer Weise von der Lichtintensität ab.³ Die auffallendste Abweichung vom VAN 'T HOFFSchen Gesetz ergab die Untersuchung der Schwärzung der photographischen Platte (Abb. 1). Nach SCHWARZSCHILD ist die Schwärzung proportional $J \cdot t^p$, wobei p eine Konstante ist, die sowohl vom Plattenmaterial, als auch von der benutzten Lichtfarbe abhängt⁴ (p ist stets kleiner als 1). Nach dem SCHWARZSCHILD'Schen Gesetz ist also die Größe des chemischen Umsatzes davon abhängig, wie schnell die Lichtenergie zugeführt wird, und zwar in dem Sinne, daß eine Lichtenergie um so wirksamer ist, nicht — wie man erwarten sollte — je langsamer, sondern je rascher sie zugeführt wird. Hier, wie bei der photochemischen Bromwasserstoffbildung und vielen anderen Reaktionen, ist die Ursache der Abweichung vom VAN 'T HOFFSchen Gesetz in dem

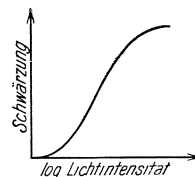


Abb. 1. Schwärzungskurve der photographischen Platte

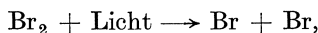
¹ Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin 1904, S. 805.

² LAZAREFF, Ann. d. Phys. 24, 661 (1907); 37, 812 (1911); ZS. f. phys. Chem. 120, 58 (1926).

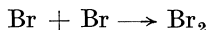
³ Siehe zum Beispiel O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1922); 106, 191 (1923).

⁴ P. KOCH, Ann. d. Phys. (4) 30; 841 (1909).

Mechanismus der Reaktion zu suchen. An den Vorgang der Lichtabsorption knüpfen vom Licht unabhängige Folgereaktionen an, deren jede einzelne eine gewisse Zeit gebraucht. Bei der Bromwasserstoffbildung insbesondere ist die Abweichung vom Lichtmengengesetz leicht verständlich. Nimmt man an, daß das Brommolekül durch das Licht gespalten wird,



und daß diese Bromatome nicht nur einzeln reagieren, sondern sich auch unter Umständen wieder zu einem Brommolekül vereinigen können, so ist die Anzahl der durch das Licht gebildeten Atome $+\frac{\Delta[\text{Br}]}{\Delta t}$ proportional der in der Zeit Δt absorbierten Lichtenergie J_{abs} , andererseits ist die Anzahl der durch Zusammentreten zum Molekül nach der Gleichung



in der Zeit Δt verschwindenden Br-Atome gleich $-\frac{\Delta[\text{Br}]}{\Delta t} = k_1 \cdot [\text{Br}]^2$. Im stationären Zustand, wenn die Bildungsgeschwindigkeit der Bromatome gleich der Anzahl der in der Zeit Δt verschwindenden Atome, also $+\frac{\Delta[\text{Br}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{Br}]}{\Delta t}$ ist,¹ ergibt sich daraus die dann vorhandene und für die chemische Reaktion maßgebende Anzahl der Bromatome²

$$[\text{Br}] = k_2 \cdot \sqrt{J_{\text{abs}}}.$$

Auf ähnlichem Wege lassen sich andere Abweichungen vom Lichtmengengesetz erklären, eine widerspruchsfreie Deutung des SCHWARZSCHILDSchen Gesetzes ist aber bisher noch nicht gelungen.³

C. Arbeitsmethoden der Photochemie

1. Lichtquellen. Ultrarotes Gebiet. Im ultraroten Gebiete benutzt man ausgeblendete Bezirke intensiver kontinuierlicher Spektren, etwa das des Kohlelichtbogens, des AUER-Lichtes, der NERNST-Lampe usw. Die gesamte Strahlungsemission dieser „Temperaturstrahler“ ist einer gewissen, für jeden Körper charakteristischen Potenz seiner absoluten Temperatur proportional. Für den absolut schwarzen Körper ist die Gesamtstrahlung S nach STEFAN und BOLTZMANN der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional:

$$S = \sigma \cdot T^4 \quad (\sigma = 5,76 \times 10^{-12} \pm 0,07 \text{ Watt cm}^{-2} \text{ grad}^{-2}).$$

Die Wellenlängen λ_{max} größter Intensität der Emissionsspektren sind ebenfalls durch die Temperatur bedingt und zwar gilt für den absolut schwarzen Körper das WIENSche Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = 0,287 \text{ cm grad},$$

woraus man λ in Zentimetern errechnen kann, wenn man für T die absolute Temperatur einsetzt. Um auch für nichtschwarze Körper von der Temperatur T die Werte für λ_{max} zu finden, gibt man diejenige Temperatur T^* an, die der schwarze

¹ Diese Bedingung ist sicher erfüllt, sonst würde ja die Atomkonzentration und damit der Druck im Reaktionsgefäß bei fortgesetzter Belichtung von Bromdampf ständig steigen, was nicht beobachtet wird.

² [] bezeichnet wie üblich die Konzentration eines Stoffes.

³ Es sei aber bemerkt, daß für die Wirkung sehr kurzwelligen Lichtes auf die photographische Platte nicht das Gesetz von SCHWARZSCHILD, sondern das von BUNSEN-ROSCOE gilt: für Röntgenstrahlen ist die Wirkung nicht proportional $J \cdot t$, sondern proportional $J \cdot t$. Vergleiche jedoch die Arbeit von BOWERS, ZS. f. Phys. 14, 374 (1923).

Körper haben müßte, wenn er Strahlung derselben Intensität aussenden würde. T^* ist die schwarze Temperatur. Die Energieverteilung auf die einzelnen Wellenlängen des von einem Temperaturstrahler emittierten Spektrums ist aus der PLANCKSchen Strahlungsformel berechenbar. Der schwarze Körper von der Temperatur T^0 emittiert den Wellenlängebereich λ bis $\lambda + d\lambda$ mit der Energie $E d\lambda$, wobei

$$E_{\lambda, T} = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1}.$$

(Für hohe Temperaturen und kurze Wellenlängen erhält man daraus das WIENSche Strahlungsgesetz $E_{\lambda, T} = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_3}{\lambda T}}$.) Die Konstanten haben die Werte $c_1 = 0,88 \cdot 10^{-12}$ cal cm²/sec und $c_2 = 1,43$, wenn λ in Zentimetern gemessen wird.

Die Wellenlängen λ_{\max} größter Intensität einiger Strahler betragen nach LUMMER und PRINGSHEIM¹ beim Kohlebogen (schw. Temperatur 3750⁰ abs.) 0,7 μ , beim AUER-Licht (schw. Temp. 2200⁰ abs.) 1,2 μ . Die Energieverteilungskurven des NERNST-Stift- und AUER-Lichtspektrums zeigen außer der durch die Temperatur bedingten Verteilung noch selektive Maxima. So emittiert ein 200-Volt-NERNST-Brenner im Ultrarot bei einer Belastung von 19 Watt eine Bande, deren Maximum bei 1,45 μ liegt und die sich bei einer Erhöhung der Belastung auf 102,5 Watt bis 1,32 μ verschiebt. Im langwelligen Ultrarot liegt ein selektives Maximum bei etwa 5,5 μ .² Als weitere Strahlungsquelle kommt außer dem Lichtbogen der Alkalien und Erdalkalien und der Heliumlampe, die hauptsächlich die Linien $\lambda = 587,58, 728,18, 1083,04, 2058,2 \mu\mu$ emittiert, noch die Quecksilberquarzlampe in Betracht, die im kurzwelligen Ultrarot die Linie $\lambda = 970 \mu\mu$ aussendet. Die genannten Wellenlängen des Heliums und Quecksilbers eignen sich überdies als Eichwellenlängen.³

2. Lichtquellen mit kontinuierlichem sichtbarem Spektrum. Für photochemische Zwecke ungleich wichtiger sind Strahlungsquellen für das sichtbare und ultraviolette Licht.⁴ Unter den sichtbaren Licht aussendenden kontinuierlichen Strahlern steht der Kohlelichtbogen mit einem Strahlungsmaximum bei $\lambda = 720 \mu\mu$ an erster Stelle. Sind die Kohlen einer Gleichstromlampe senkrecht übereinander so angeordnet, daß die positive oben steht, so liegt das Maximum der Lichtintensität etwa 60 bis 65⁰ nach unten gegen die Horizontalebene geneigt. Während bei den Reinkohlebogenlampen der Lichtbogen selbst kaum an der Lichtabgabe beteiligt ist (nur 5% der Gesamtstrahlung; 85% rühren von der positiven, 10% von der negativen Kohle her), spielen bei Verwendung von Effektkohlen (Flammenbogenlampen) im Lichtbogen verdampfende und stark leuchtende Metallsalzdämpfe eine wichtige Rolle. Die Lichtverteilung ist hier so, daß auf den Bogen selbst 25%, auf die positive Kohle 45% und auf die negative 30% der gesamten sichtbaren Strahlung kommen.

Der eigentliche Bogen emittiert ein diskontinuierliches Spektrum. Das kontinuierliche Spektrum des positiven Kraters reicht bis ins ultraviolette Gebiet, wird aber hier sehr schwach. Vermittelt Einschnüren der positiven Säule des Lichtbogens durch ein mit Wasser überströmtes Metalldiaphragma und Belastung der eingeschnürten Stelle mit Stromdichten von mehr als 100 Amp./mm² konnten GERDIEN und LOTZ⁵ eine kontinuierliche Emission des Lichtbogens

¹ Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 1, 230 (1899) und 3, 36 (1901).

² W. W. COBLENTZ, Public. of the Carnegie Inst. Washington 1908, S. 81 bis 87.

³ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. (4) 41, 670 (1913).

⁴ L. BLOCH, Lichttechnik, Berlin 1921.

⁵ ZS. f. techn. Physik 4, 157 (1923).

erhalten, die diejenige des positiven Kraters der Reinkohlebogenlampe um das Zwei- bis Fünffache übertraf. Außerdem traten im emittierten Licht die Wasserstofflinien $H_\alpha = 656$, $H_\beta = 486$, $H_\gamma = 434 \mu\mu$ in Flächenhelligkeiten auf, die zwanzig- bis fünfzigmal so groß waren als die des positiven Kraters der Reinkohlebogenlampe.

Brennt ein Reinkohlebogen in Luft, so ist die Helligkeit des positiven Kraters fast unabhängig von der Stromdichte von der Größe 180 HK/mm^2 . Verwendet man Effektkohlen, so kann man, wie GEHLHOF¹ zeigte, durch hohe Strombelastung auf über 1000 HK/mm^2 kommen.

Als Strahlungsquelle mit sichtbarem, kontinuierlichem Spektrum eignen sich die Wolfram-bogenlampen,² vor allem dann, wenn man eine punktförmige Lichtquelle großer Flächenhelligkeit wünscht. Die Lampen bestehen im wesentlichen aus einer mit einem indifferenten Gas gefüllten Glas-kugel, in deren Innerem ein Lichtbogen zwischen Wolfram-elektroden brennt. Durch die Erhitzung werden die Wolfram-elektroden zur Lichtausstrahlung gebracht. Die spektrale Energieverteilung unterscheidet sich demnach nicht von

denjenigen der Wolframdrahtlampen derselben Temperatur, die in Tabelle 3 angegeben ist.

Es werden Lampen für Gleichstrom und für Wechselstrom gebaut. Die neuesten Gleichstromlampen (Abb. 2) (mit Stickstofffüllung) haben als Anode eine Wolframhalbkugel (nur bei dem kleinsten Typ eine Kugel), die beim Einschalten federnd an der Kathode liegt. Bei Stromdurchgang erwärmt sich ein in Anodenstiel eingesetzter Bimetall-Streifen. Dadurch hebt sich die Anode von der Kathode ab und zieht einen Lichtbogen. Die Flächenhelligkeit der Anode (der eigentlichen Lichtquelle) beträgt etwa 15 HK pro mm^2 . Es gibt Lampen für Gleichspannungen von 100 Volt aufwärts und Stromstärken von 2 Amp., 4 Amp. und 7,5 Amp. mit Kerzenstärken von 150, 300 bzw. 1000 HK. Zu jeder Lampe gehört ein entsprechender Vorschaltwiderstand, der mit ihr in Serie geschaltet wird.³ Die Klemmenspannung beträgt 55 Volt, die Lebensdauer etwa 400 Stunden. Auf richtige Polung ist zu achten.

Die Wechselstromlampe (Abb. 3) wird neuerdings, wie die Gleichstromlampe, mit Berührungszündung gebaut. Sie enthält zwei Hauptelektroden, die beide als Lichtquelle dienen können, und eine Hilfselektrode, gegen die im Ruhezustand eine der beiden Hauptelektroden unter Federdruck liegt. Nach dem Einschalten erwärmt sich, wie bei der Gleichstromlampe, ein Bimetallstreifen, der die Hauptelektrode von der Hilfselektrode abzieht; der sich dadurch bildende Lichtbogen springt dann auf die andere Hauptelektrode über.

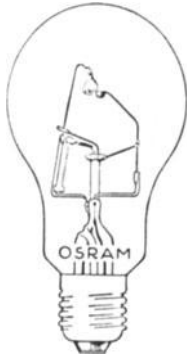


Abb. 2. Wolfram-bogenlampe für Gleichstrom

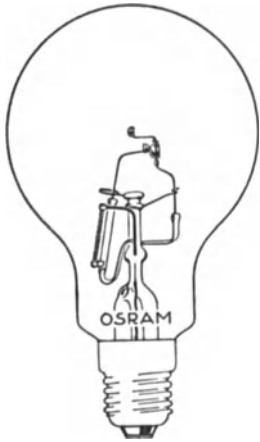


Abb. 3. Wolfram-bogenlampe für Wechselstrom

¹ ZS. f. techn. Physik 1, 47 (1920); 4, 138 (1923).

² Licht und Lampe, 1923, H. 26, S. 1. Die Lampen werden von der OSRAM-Gesellschaft hergestellt.

³ Passende Konstantanwiderstände, die in einer mit Wasserstoff gefüllten Glühlampenglocke eingeschlossen sind, werden von der OSRAM-Gesellschaft geliefert.

Derartige Lampen werden für Stromstärken von 2 Amp., 4 Amp. und 7,5 Amp. mit den Kerzenstärken 100 HK, 200 HK und 450 HK hergestellt.

Unter den Glühlampen sind am gebräuchlichsten die Wolframvakuum- und Wolframgasfüllungslampe. Die Kohlefadenlampe, die fast kaum mehr Verwendung findet, brennt mit rötlichgelbem Licht, entsprechend einer schwarzen Temperatur von rund 1760 bis 1790° bei einem Wattverbrauch von 3,5 bis 4 W/HK. Die Lichtausbeute im sichtbaren Gebiet ist bei der Wolframvakuumlampe (Osram, Wotan, AEG-Metalldrahtlampe und Siriuslampe, letztere mit Einkristalldraht) wesentlich größer. Die Fadentemperatur (schw. Temp.) ist 1910 bis 1970°, der spezifische Verbrauch zirka 1,0 W/HK. Bei den Osramlampen ist der Metalldraht auf der Mantelfläche eines Zylinders ziemlich gleichmäßig verteilt, und die hierdurch bedingte räumliche Lichtverteilung ist ungefähr so, daß in horizontaler Richtung etwa drei- bis viermal soviel Licht ausgestrahlt wird wie in vertikaler. Bei einem anderen Typ, bei dem ein spiralförmig aufgewickelter Leuchtdraht glüht, ist das bei normalen Lampen in der Horizontalebene vorhandene Maximum zugunsten der Lichtstärke in der Achsenrichtung verringert. Die höchsten, mittelst Glühlampen erreichten Lichtstärken im sichtbaren Gebiet erhält man mit den Wolframgasfüllungslampen, bei denen ein Wolframfaden in einer Atmosphäre indifferenten Gase (Ar und N₂) glüht. Die dadurch verminderte Neigung des Drahtes zum Zerstäuben erlaubt eine Temperatursteigerung auf 2500° C, während der spezifische Verbrauch dieser Lampen bei Lichtstärken von 18 bis 2500 HK auf 1,39 bis 0,58 W/HK sinkt. Die großen erreichbaren Lichtstärken machen die gasgefüllten Lampen (Nitra-, Azo-, Osram-Azola-, Halbwattlampen) für photochemische Zwecke besonders geeignet. Über die Energieverteilung im Gebiete der sichtbaren Strahlung für verschiedene kontinuierliche Strahler vgl. Tabelle 3. Für alle Lichtquellen ist der Wert bei 0,59 μ gleich 100 gesetzt.

Tabelle 3

Relative Energieverteilung im Gebiete der sichtbaren Strahlung für verschiedene Lichtquellen nach HYDE, IVES, CADY und LUCKIESH (M. LUCKIESH, Color and its applications 1915, S. 21)

Wellenlänge in μ	Lichtquelle:								
	Schwarzer Körper bei 5000° abs. (Mittagssonne)	Zerstreutes Tageslicht (blauer Himmel)	HEERER-Lampe	Kohlefaden-glühlampe bei 2,8 W/HK	Acetylen-lampe	Wolframdrahtlampe bei 1,13 W/HK	Gasgefüllte Wolfram-lampe bei 0,45 W/HK	Offener Gleichstromlichtbogen	AUER-Glühstrumpf
0,41	72	177	1,9	4	5,5	—	16,5	—	—
0,43	79	185	3,5	7	9,6	—	22,5	21,8	—
0,45	84,3	187	6	12	15	16,7	30	29	17,5
0,47	91	180	10,5	18	21,9	23,5	38	37	26,4
0,49	92,5	162	16,3	25,5	30,3	32,7	47	45,4	38,3
0,51	96	146	25,5	34,5	40	42,6	56,5	55	51
0,53	98	132	37,5	47	52	54,9	67	65,5	64
0,55	99	120	53,2	62	66,5	68,6	78	76	78
0,57	100	108	71,5	79	82	83,4	88	88	90
0,59	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,61	100	93	130	123	118	117	117	113,5	107
0,63	98,5	87	168	148	139	136	121,5	127	111
0,65	97,1	82	210	176	160	157	131	142	114
0,67	95,5	77	260	204	182	179	140	156	119
0,69	93,5	72,5	320	234	205	202	147,5	170	120

Über die Änderung von Fadentemperatur, Kerzenstärke und spezifischem Verbrauch bei Änderung der Belastung einer Wolframvakuumlampe (ungefähre Fadentemperatur 2000°) gibt die Tabelle 4 Auskunft.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Fadentemperatur, der Kerzenstärke, des spezifischen Verbrauchs und der Lebensdauer einer Wolframvakuumlampe von der Belastung

Ein Prozent Erhöhung der	bewirkt Änderung in Prozent			
	der Faden- temperatur	der Kerzen- stärke	des spezif. Verbrauchs	der Lebens- dauer
Voltzahl	+ 0,34	+ 3,6	+ 2,1	— 14
Ampèrezahl	+ 0,55	+ 5,9	+ 3,3	— 22
Wattzahl	+ 0,21	+ 2,2	+ 1,3	— 8

3. Lichtquellen mit kontinuierlichem ultraviolettem Spektrum. Eine bedeutend weiter ins Ultraviolett reichende Strahlung als die der oben beschriebenen Glühlampen erhält man mit der von GEHLHOFF¹ konstruierten Tantalbandlampe. Sie ist besonders zu Absorptionsmessungen im Ultraviolett geeignet — neben den später zu besprechenden Quarzquecksilberlampen und den Metallfunken — und besitzt vor diesen den Vorzug konstanter Lichtintensität.² Die Tantalbandlampe besteht aus einer Glaskugel von etwa 10 cm Durchmesser mit einem Tantalband als Glühkörper. Der Nachteil der niedrigeren Temperatur gegenüber der Wolframspiraldrahtlampe wird durch die größere strahlende Oberfläche kompensiert, außerdem hat die Bandform den Vorteil der guten Abbildungsmöglichkeit auf den Spalt des Spektrographen. Um der Gefahr des Zerstäubens zu entgehen, wird die Lampe mit Stickstoff oder Argon gefüllt. Die Kugel hat einen Tubus, auf den eine etwa 2 mm starke Quarzplatte aufgekittet ist. Ohne allzulange Expositionszeit erhält man im Spektrographen das Ultraviolett bis 220 $\mu\mu$. Für besondere Zwecke kann man als Fenster eine Quarzlinse wählen, in deren einfacher oder doppelter Brennweite der Leuchtkörper steht. Die Konstanz der Lampe ist nach kurzer Alterung ausgezeichnet, die Lebensdauer natürlich von der Belastung abhängig. Die Energie kann je nach den Abmessungen des Glühkörpers ziemlich beträchtlich gesteigert werden. Für gewöhnliche Absorptionsmessungen genügt ein Tantalband von 2 bis 3 mm Breite und 25 mm Länge; der Stromverbrauch beträgt dann je nach der Belastung bis 20 Amp. bei 6 bis 8 Volt.

Ein für Absorptionsmessungen brauchbares kontinuierliches, ultraviolettes Spektrum erhält man auch, wenn man einen kondensierten Al-Funken unter Wasser überspringen läßt. V. HENRI³ betrieb einen Funkeninduktor mit 110 Volt, 10 Amp. und 120 Unterbrechungen pro Sekunde. Die Schaltung geht aus Abb. 4 hervor. C_1 und C_2 sind zwei Kondensatoren von je $\frac{1}{100}$ Mikروفarad, E eine variable Funkenstrecke, S eine Selbstinduktion aus etwa 20 Windungen von 10 cm Durchmesser aus dickem Kupferdraht; a und b sind die 3 bis 4 mm dicken Aluminiumelektroden, die in eine Küvette mit fließendem, destilliertem Wasser tauchen, die vorn ein Quarzfenster hat. Der Funke ist sehr kräftig und nach 2 bis 3 Minuten Expositionszeit wurde im Spektro-

¹ ZS. f. techn. Physik 1, 224 (1920).

² Zu beziehen von der Optischen Anstalt C. P. GOERZ, A. G., Abt. Scheinwerferbau, in Leutzsch bei Leipzig.

³ Etudes de Photochimie, Paris 1919, S. 9 und Phys. Z. S. 14, 516 (1913).

meter schon ein kontinuierliches Spektrum bis $210 \mu\mu$ erhalten. Mit längerer Belichtungszeit gelang es, Absorptionsspektren bis $193,5 \mu\mu$ zu photographieren.

F. SCHMIDT¹ benutzte eine Aluminiumfunkenstrecke unter Wasser, die aus Abb. 5 ersichtlich ist. In einem würfelförmigen Messinggefäß von 7 cm Kantenlänge und 0,2 cm Wandstärke waren rechts und links zwei kreisförmige Öffnungen von 1,5 cm Radius gelassen. In jede derselben konnte ein in einer Messinghülse festsitzender Hartgummiklotz eingeschraubt werden. Der Hartgummiklotz

war durchbohrt und mit einer eingeschraubten Messingröhre versehen, die im Innern wiederum ein Schraubengewinde enthielt, in das die Aluminiumelektrode von 0,6 cm Durchmesser eingeschraubt werden konnte. Eine auf die äußere Messinghülse des seitlichen Ansatzes aufgeschraubte Kappe verhinderte ein Rutschen des Hartgummiklotzes nach außen. Die Funkenlänge betrug 2 bis 3 mm maximal. Das Funkengefäß hatte vorn und hinten je eine Öffnung, die vordere war durch eine gummigedichtete Quarzplatte, die hintere durch eine Glasplatte verschlossen. Letztere diente zur Beobachtung der Funkenstrecke und der Trübung des Wassers, das oben durch ein Messingrohr ein- und unten ausströmte. Eine hinter die Wasserfunkenstrecke geschaltete Luftfunkenstrecke war für die Regelmäßigkeit des Überganges des Wasserfunkens unbedingt erforderlich. Die Entladung im Wasser konnte ohne Unterbrechung bis zu zehn Minuten Dauer unterhalten werden.

Z. BAY und W. STEINER² beschrieben ein Wasserstoffentladungsrohr, das für Absorptionsversuche im Ultraviolett geeignet ist. Bei Dauerbelastung bis zu 500mA liefert dieses Rohr das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, das sich mit relativ großer Intensität weit ins SCHUMANN-Gebiet hinein erstreckt. Nach E. GEHRCKE und E. LAU³ ist das Gebiet zwischen 330 und $195 \mu\mu$ frei von irgendwelchen Strukturen. Eine einfache Ausführungsform zeigt Abb. 6. Den mittleren Teil des Rohres bildet ein innen versilbertes Porzellanrohr p , das mit Hilfe von Aluminiumdiaphragmen d in der Mitte des äußeren Glasrohres

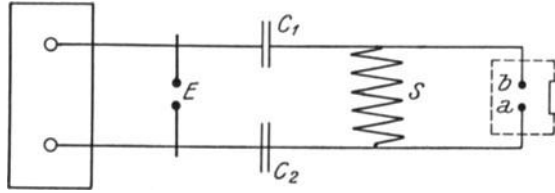


Abb. 4. Unterwasserfunken nach V. HENRI. C_1 und C_2 Kondensatoren von je $\frac{1}{100}$ Mikrofaraad, E variable Funkenstrecke, S Selbstinduktion aus 20 Windungen dicken Kupferdrahts, Windungsdurchmesser 10 cm, a und b in destilliertes, fließendes Wasser tauchende 3 bis 4 mm dicke Al-Elektroden

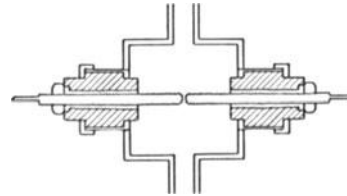


Abb. 5. Unterwasserfunkenstrecke nach F. SCHMIDT

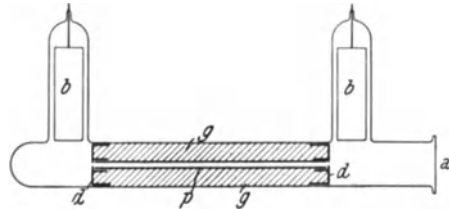


Abb. 6. Wasserstoffentladungsrohr zur Erzeugung eines kontinuierlichen ultravioletten Spektrums. b, b Aluminiumhohlelektroden, d, d Aluminiumdiaphragmen, p innen versilbertes Porzellanrohr, g Glaswolle, a Quarzfenster

¹ Ann. d. Phys. (4) 63, 272 (1920).

² ZS. f. Phys. 45, 337 (1927).

³ Ann. d. Phys. 76, 673 (1925).

befestigt ist. Die aus Aluminiumblech gefertigten Elektroden *b* sind Hohlzylinder, die zur Einschmelzstelle hin geschlossen sind. Um die Entladungen außerhalb des Porzellanrohres zu beseitigen, wurde der Zwischenraum zwischen Glas und Porzellanrohr mit Glaswolle *g* ausgefüllt. Die dadurch entstehenden Raumladungen verhindern vollkommen Entladungen im Zwischenraum. Das Rohr von etwa 50 mm Durchmesser war aus gewöhnlichem Glas. Das Porzellanrohr hatte einen inneren Durchmesser von 8 mm und eine Länge von 56 cm. Die Strahlung tritt aus dem Porzellanrohr längs der Achse durch ein bei *a* aufgekittetes Quarzfenster heraus. Bei dauernder Belastung mit 500 mA (bei dieser Belastung ist ein tagelanger Betrieb möglich) kommt das Porzellanrohr

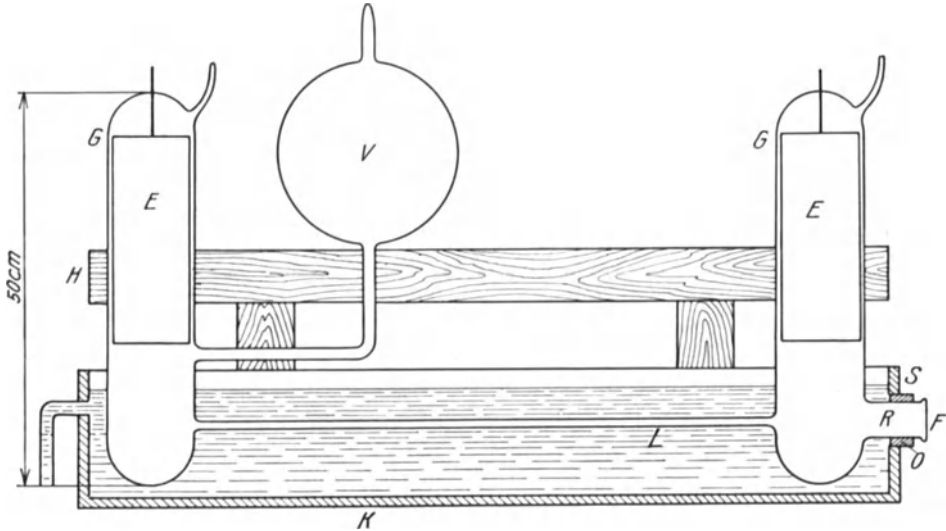


Abb. 7. Wasserstoffentladungsrohr zur Erzeugung eines kontinuierlichen ultravioletten Spektrums. *E*, *E* Aluminiumhohlelektroden, *V* Wasserstoffvorratsgefäß, *F* Quarzfenster, *L* innen versilbertes Glasrohr

zur Rotglut, während das äußere Glasrohr nur mäßig erwärmt wird. Wegen der Erwärmung des Rohres muß das aufgekittete Quarzfenster vom Ende des Leuchtrohres etwa 15 cm entfernt sein.

Eine andere Konstruktion (Abb. 7) mit Wasserkühlung vermeidet diesen Nachteil. Bei ihr kann die Quarzabschlußplatte *F* sehr dicht an das Ende des innen versilberten, 60 cm langen Leuchtrohres *L* von 5 mm lichter Weite herangebracht werden. Dadurch wird das austretende Lichtbündel an einer Stelle entnommen, wo es noch wenig divergiert, was besonders bei langen Absorptionswegen wichtig ist. An das eigentliche Entladungsrohr sind die beiden Elektrodengefäße *G* von etwa 50 mm Durchmesser angesetzt. Die Elektroden sind Hohlzylinder aus Aluminiumblech, die zur Einschmelzstelle hin geschlossen sind. Ihr Abstand von der Glaswand beträgt höchstens 1 mm. Das eine Elektrodengefäß ist mit einer etwa 5 Liter fassenden Vorratskugel *V* verbunden. Das Rohr *R* für die austretende Strahlung hat einen Durchmesser von 3 cm und ist 5 cm lang. Der ganze Apparat wird mit Schellen an einer horizontalen Holzleiste *H* befestigt und in einen mit Zinkblech ausgekleideten Holzkasten *K* eingeführt, der an einer Vorderwand eine mit einem kurzen Zinkrohr versehene Öffnung *O* zur Durchführung des Fensters *F* besitzt. Das Rohr *R* ist im Zinkrohr des Kastens durch einen Kork *S*, der mit Picein gedichtet ist, befestigt. Durch den Kasten strömt während des Betriebes ständig Wasser.

Das Rohr wird mit Wasserstoff von 1 bis 2 mm Hg-Druck durch Zuführungsrohre an den Elektrodengefäßen gefüllt und dann abgeschmolzen. Es ist bei genügender vorhergehender Reinigung viele hundert Stunden betriebsfähig. Am schnellsten läßt sich die Reinigung durch Entladungen in langsam strömendem Wasserstoff bei höheren Strombelastungen erreichen. Die anfangs im Spektrum des Rohres stark auftretenden CO- und OH-Banden verschwinden nach wenigen Tagen völlig. Die Hg-Linien sind nur schwer zum Verschwinden zu bringen. Man kann sie aber gut als Eichlinien benutzen. Der Betrieb der Rohre erfolgt

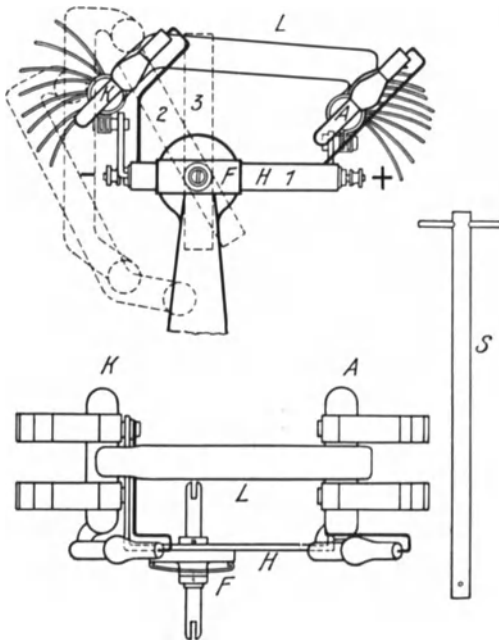


Abb. 8. Quarzquecksilberlampe für horizontale und vertikale Brennlage. A Anode, K Kathode, S Schlüssel zum Kippen der Lampe beim Zünden, L Leuchtröhre

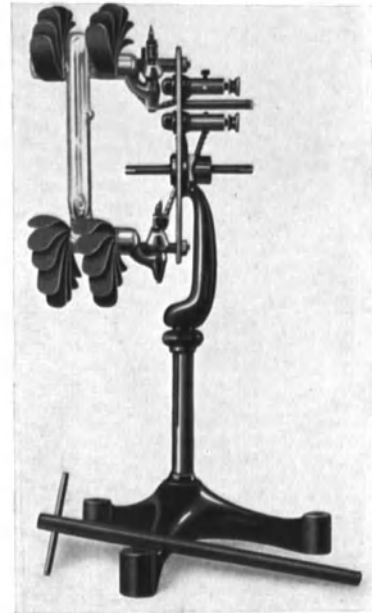


Abb. 9. Quarzquecksilberlampe für horizontale und vertikale Brennlage. Gleichstromlampe

mit Wechselstrom, der durch einen 3 KW-Transformator von 110 auf 5000 Volt transformiert wird. Die am Rohre liegende Spannung variiert je nach dem Druck zwischen 1500 und 3000 Volt.

4. Quecksilberbogenlampen. Genügt die Strahlungsenergie der Tantalbandlampe im Sichtbaren, um hier auch bei spektraler Zerlegung photochemische Vorgänge zu ermöglichen, so ist ihre ultraviolette Strahlungsenergie zu diesem Zweck nicht groß genug. Hier bedient man sich in den meisten Fällen des Quecksilberlichtbogens, der sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektrum eine Reihe sehr intensiver Linien aussendet, vor allem 254, 313, 366, 405, 407, 436, 546, 577, 579 $\mu\mu$. Quecksilberlampen sind in den verschiedensten Ausführungsformen im Handel. Je nachdem sie das Ultraviolett bis etwa 200, 300 oder 320 $\mu\mu$ emittieren sollen, werden sie aus Quarzglas, Uviolglas oder gewöhnlichem Glas hergestellt.

Von der Firma W. C. HERAEUS (Hanau) werden Quecksilberlampen aus Quarzglas in den verschiedensten Größen gebaut. Abb. 8 und 9 zeigen eine solche Lampe für 220 Volt und 3,5 Amp. Das Anodengefäß A ist mit dem Kathodenraum K durch das Leuchtröhre L verbunden. Anoden- und Kathodengefäß sind

verschieden groß und ungleich geformt; dadurch ist erreicht, daß die Wärmeabgabe nach außen ungefähr im Verhältnis der entwickelten Wärmemengen steht (die an beiden Elektroden verschieden sind), so daß an der Anode etwa dieselbe Verdampfung stattfindet wie an der Kathode. Das richtige Größenverhältnis läßt sich nicht genau herstellen; deshalb ist das Kathodengefäß nach dem Rohr *L* hin zunehmend verengt. Dadurch wird erreicht, daß die an der

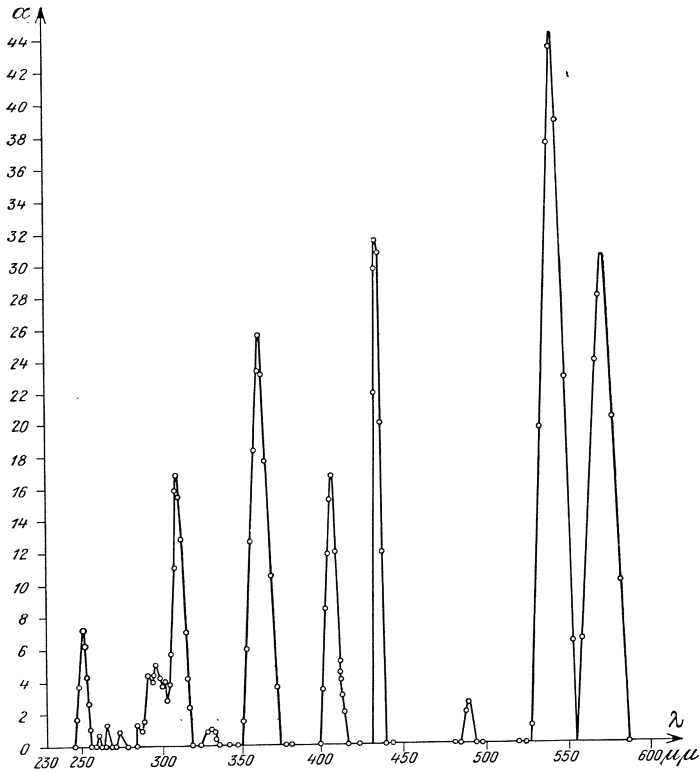


Abb. 10. Relative Energieverteilung der Strahlung einer Quarz-quecksilberlampe. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die relativen Energien eingetragen

kleinen, in der Verengung des Gefäßes gelegenen Quecksilberoberfläche entwickelte Wärme durch Mischung des heißen Quecksilbers mit dem kalten in *K* um so schneller und vollständiger abgeführt wird, je größer die Oberfläche des Quecksilbers im verengten Teil des Gefäßes ist, d. h. je näher diese dem weiten Teil des Kathodengefäßes liegt. Je besser die Kühlung der Elektroden, um so größer ist die Stromstärke der Lampe. Durch metallische Kühlkörper, die die Elektrodengefäße umgeben, werden daher kleinere Lampen zur Aufnahme größerer Energiemengen fähig. Durch einen starken, gegen die Polgefäße gesteigerten Luftstrom kann man die Stromstärke noch weiter steigern. Die Lampe ist auf einem Gestell befestigt. Die Zündung erfolgt so, daß man mit Hilfe des Schlüssels *S* den Hebel *H* aus der Lage 1 in die Lage 2 bringt. Hierbei fließt ein zusammenhängender Faden von *A* nach *K*. Beim Zerreißen dieses Fadens entsteht ein Lichtbogen und man bringt alsdann die Lampe wieder in die horizontale Lage 1 oder auch in die vertikale 3. Die Feder *F* dient zur Fixierung des drehbaren Teiles.

Das Quarzrohr L muß vor jedem Gebrauch mit einem mit Alkohol befeuchteten Tuche gereinigt werden, da sonst die auf dem Rohre befindlichen Staubteile, Fingerabdrücke usw. in das Rohr einbrennen und die Durchsichtigkeit beeinträchtigen. Beim Zünden schaltet man — bei 220 Volt Netzspannung — etwa 28 Ohm Widerstand vor. Nach Bildung des Lichtbogens beträgt dann die Elektrodenspannung etwa 25 Volt, die Stromstärke 7 Amp. Überläßt man die Lampe sich selbst, so steigt mit der allmählichen Erwärmung des Quecksilbers infolge der Dampfdrucksteigerung die Spannung auf etwa 60 Volt, die Stromstärke sinkt auf etwa 3,5 Amp. Will man die Lampe bei niedrigerem Dampfdruck benutzen, so muß man nach der Zündung mehr Widerstand vorschalten. Will man zu höherem Dampfdruck gehen, so schaltet man allmählich Widerstand aus.

LADENBURG¹ untersuchte die relative Energieverteilung einer Quarzquecksilber-Gleichstromlampe mit der Thermosäule. Das Ergebnis ist in Abb. 10 wiedergegeben, indem als Ordinate die Skalenteile des Galvanometerauschlages, als Abszisse die Wellenlängen aufgetragen sind. Wenn solche zahlenmäßigen Angaben auch nur relativen Wert haben, so geben sie doch einen ungefähren Überblick über die Energieverhältnisse im Spektrum der Lampe. Die Energie der beiden noch im Roten liegenden Linien bei $\lambda = 615 \mu\mu$ und $695 \mu\mu$ war zu gering, um noch nachgewiesen zu werden. Die im Ultrarot liegende Linie $\lambda = 970 \mu\mu$ gab einen Ausschlag von 15 Skalenteilen. Die bei dieser Untersuchung benutzte Klemmenspannung betrug 85 Volt, die Belastung 170 Watt.

FABRY und BUISSON² maßen die Intensitäten der einzelnen Linien bei einer Quarzlampe von HERAEUS mit 6 cm langem Rohre, 27 Volt Klemmenspannung, 3,5 Amp. Stromstärke. Die Totalstrahlung (einschließlich Ultrarot) betrug 60 Einheiten. Die Intensitätsverteilung in derselben (willkürlichen) Einheit in einer Richtung senkrecht zur Rohrachse war

im Rot	0,13
$\lambda = 577$ und $579 \mu\mu$	0,49
546 $\mu\mu$	1,00
436 $\mu\mu$	0,88
405 $\mu\mu$	0,64
Gruppe 366 $\mu\mu$	0,41
„ 313 $\mu\mu$	0,79
„ 254 $\mu\mu$	0,32,

also eine andere, als sie LADENBURG fand. In 1 m Entfernung betrug die Strahlung der Linie 546 $\mu\mu$ in absolutem Maß für die angegebene Richtung $0,583 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm² (Totalstrahlung also $35 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm²). Nach KÜCH und RETSCHINSKY³ lassen sich die Quecksilberlinien in drei Gruppen teilen, von denen die Gruppe 546, 436, 405 $\mu\mu$ mit steigender Belastung nur schwach an Intensität zunimmt. Viel größer ist die Energiezunahme der Linien 492, 568 $\mu\mu$, am stärksten aber bei der Gruppe 691, 628, 579, 496, 435, 408 $\mu\mu$. Die Linie 253,6 $\mu\mu$ wird schon in dünnen Quecksilberdampfschichten absorbiert. Um sie in möglichster Intensität zu erhalten, muß man die Anode — z. B. durch starken Luftstrom — kühlen.

Auch für Wechselstrom werden Quarzquecksilberlampen gebaut. Abb. 11 zeigt eine solche Quarzlampe, die 550 Watt verbraucht. Sie kann nicht direkt an ein Wechselstromnetz angeschlossen werden, sondern nur unter Zwischen-

¹ Phys. ZS. 5, 525 (1904).

² Compt. rend. 152, 1838 (1911).

³ Ann. d. Phys. 20, 536 (1906).

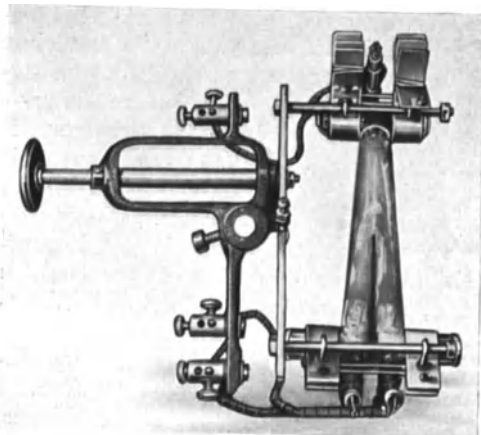


Abb. 11. Quarzquecksilberlampe für Wechselstrom. Das Leuchtrohr ist gegabelt, die Lampe hat zwei Anodengefäße

sätze von Na, K, Li, Rb, Ca, Sr, Ba, Cd und Bi zum Quecksilber gesteigert werden. Eine Cd-Bi-Amalgamlampe emittiert im Sichtbaren die Wellenlängen

Hg	Cd	Bi	Cd	Cd	Hg	Hg	Hg	Cd
435,8	467,8	472,2	480,0	508,6	546,1	577,0	579,1	643,9

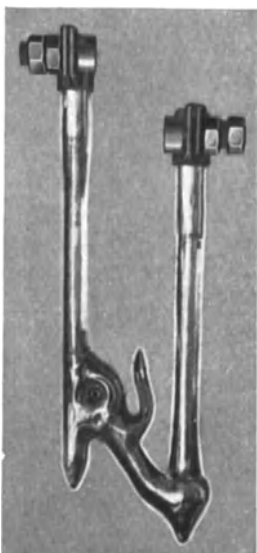


Abb. 12. Quarzquecksilberpunktlampe. Die linke Elektrode, die Anode, ist ein Wolframstab

schalten eines besonders konstruierten Transformators, einer Drosselspule und eines festen oder regulierbaren Widerstandes. Auch hier geschieht die Zündung durch Kippen. Ein wesentlicher Unterschied besteht gegenüber der Lampe für Gleichstrom in der Anordnung zweier Anodengefäße und der Gabelung des Leuchtrohres auf seine halbe Länge. Auf der unteren, inneren Seite des Leuchtrohres liegt eine Längsscheidewand, die das beim Zünden zurückfließende Quecksilber teilt. Die Schaltungsweise ist dieselbe wie bei den bekannten Wechselstrom-Gleichrichtern.

Der Gehalt an orangegelben und roten Linien kann durch Zusätze

In der Quarzquecksilber-Punktlampe von HERAEUS ist eine punktförmige Lichtquelle großer Flächenhelligkeit gegeben, die den Vorteil hat, daß sie sich leicht auf den Spalt des Spektrographen abbilden läßt. Das Lämpchen (Abb. 12) besteht aus einem U-förmigen Quarzkörper, der unten mit Quecksilber gefüllt ist, das als Kathode dient. Die Anode ist ein Wolframstab. Zwischen ihm und dem Quecksilber brennt der höchstens 1 bis 2 mm lange Lichtbogen. Das U-Rohr wird mit dem einen Schenkel unter Zwischenlage von Kork eingespannt, derart, daß eine bequeme Drehung um eine Achse möglich ist, die senkrecht auf der Ebene der beiden Schenkel steht. Die Zündung geschieht durch Kippen, wobei der Strom aber nicht stärker als 4 Amp. werden darf (Vorschaltwiderstand!). Nach dem Wiederaufrichten hat der Lichtbogen zunächst eine Klemmenspannung von etwa 10 Volt, die durch allmähliches Einbrennen des Lämpchens bei 1 bis 2 mm Lichtbogenlänge auf etwa 18 Volt gesteigert werden kann, wenn man langsam den Widerstand ausschaltet. Will man dauernd mit größter Lichtstärke arbeiten, so ist es sehr wichtig, den Vorschaltwiderstand, der dauernd wenigstens 3,5 Amp. vertragen muß, so regulierbar zu haben, daß man ihn um Zehntel Ohm verändern kann. Eine Vermehrung des Vorschaltwiderstandes um derartige Beträge wird gegebenfalls die Unruhe des Lichtbogens auf ein erträgliches Maß vermindern, was allerdings mit einer entsprechenden Einbuße an spezifischer Intensität verbunden ist. Soll der Brenner fest montiert werden, so kann man ihn auch durch

gebenfalls die Unruhe des Lichtbogens auf ein erträgliches Maß vermindern, was allerdings mit einer entsprechenden Einbuße an spezifischer Intensität verbunden ist. Soll der Brenner fest montiert werden, so kann man ihn auch durch

Erwärmen des senkrecht unter der Wolframanode befindlichen Quecksilbers durch eine Flamme zünden. Das durch Dampfblasenbildung in Bewegung geratene Quecksilber stellt dann den Kurzschluß her.

Soll der Quecksilberlichtbogen als Strahlungsquelle für Wellenlängen größer als etwa $300 \mu\mu$ dienen, so kann man statt des Lampenrohres aus Quarzglas ein solches aus Uviolglas benutzen. Derartige Lampen, von SCHOTT und GEN. (Jena.) hergestellt, besitzen ebenfalls zwei Quecksilberelektroden oder auch eine Quecksilberkathode und eine Metall- oder Kohleanode. Auch hier erfolgt die Zündung meist durch Kippen. Die in Abb. 13 dargestellte Lampe besteht aus einem Uviol-Glasrohr; die obere, positive Elektrode ist aus Kohle, die untere aus Platin, das mit Quecksilber bedeckt ist.

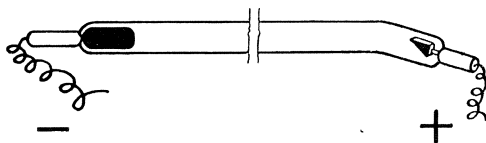


Abb. 13. Uviollampe. Die Kathode, links, besteht aus Quecksilber, die Anode, rechts, aus Kohle

In den bisher besprochenen Quecksilberlampen erreicht der Dampfdruck recht beträchtliche Größen, daher

ist die Ausbeute an kurzwelliger Strahlung recht gering. Die Quecksilberlampe von COHEN und BECKER (s. S. 94) vermeidet diesen Übelstand durch starke Kühlung, der Dampfdruck ist trotz großer Belastung gering.

5. Metallfunken. Bei vielen Quecksilberquarzlampen ist die ultraviolette Strahlung nicht so kräftig, daß sie auch nach spektraler Zerlegung mittels Quarzspektrographen mittlerer Lichtstärke noch so intensiv ist, um sich mit Thermosäulen leicht messen zu lassen. So verglich E. WARBURG¹ die Strahlung einer mit 3,3 Amp. und 31 Volt betriebenen Quecksilberlampe mit der eines kondensierten Zinkfunken und fand für $\lambda = 254 \mu\mu$ die Intensität der Quecksilberstrahlung gleich 0,0011 derjenigen des Zinkfunkenlichtes. Von A. PFLÜGER² wurde zuerst darauf hingewiesen, daß man in der kondensierten Funkenentladung zwischen Elektroden aus Zn, Cd, Fe, Mg usw. eine sehr intensive Lichtquelle für das Ultraviolett besitzt. Die Energie der einzelnen Linien maß er mit der Thermosäule und erhielt z. B. für die Zinkfunkenstrahlung bei $\lambda = 203 \mu\mu$ einen Ausschlag des Galvanometers von 225 Skalenteilen, die Magnesiumstrahlung ergab bei $\lambda = 280 \mu\mu$ in derselben Anordnung 950 Skalenteile Ausschlag. Die Apparatur bestand aus einem Induktorium (von KEISER und SCHMIDT) von etwa 25 cm Funkenlänge, betrieben mit DEPRESZ-Unterbrecher, 24 Volt und 2 bis 3 Amp. Durchschnittsstromstärke im Primärkreise. Der Funkenstrecke parallel sind einige Leydener Flaschen geschaltet. Die Energie der Strahlung erreicht bei einer leicht feststellbaren Flaschenzahl ein Maximum. Die Funkenstrecke stand dicht vor dem Kollimatorspalt des Spektrometers, die Funkenlänge betrug 2 mm.

Eine ähnliche Anordnung benutzte E. WARBURG³ bei seinen Untersuchungen. Seine Funkenstrecke betrieb er in einem Schwingungskreis durch einen Resonanztransformator nach H. BOAS, der durch die städtische Zentrale von 110 Volt Spannung und Frequenz 50 pro Sekunde gespeist wurde. Die Funkenstrecke befand sich in einer geschlossenen Kammer; eine Kollimatorlinse aus Quarz von 5,2 cm Durchmesser und 15 cm Brennweite für Natriumlicht läßt die Strahlen austreten. Zwischen Funkenstrecke und Kollimatorlinse befindet sich eine 5 mm breite Abschlußdüse, die zugleich als Spalt dient. In die Kammer wird durch

¹ ZS. f. Elektrochemie 27, 133 (1921).

² Ann. d. Phys. (4) 13, 890 (1904).

³ ZS. f. Elektrochemie 27, 138 (1921).

ein Gebläse Druckluft eingeführt, die durch die Düse hindurch die Aureole nach hinten zu fortbläst, und dann durch ein Rohr in einen Auspufftopf gelangt. Der Funke springt zwischen Zinkelektroden (Abb. 14) über, die über 16 mm starke Kupferstangen geschoben sind. Diese gleiten in Führungen und können von außen durch ein mit Speichenrad versehenes Rechts-Linksschraubengewinde einander genähert und voneinander entfernt werden. Während des Betriebes wird mittels eines Glasrohres reguliert, welches in die Speichen des Rades eingreift. Eine Linse in der Seitenwand der Kammer bildet den Funken in 1,5facher Vergrößerung auf einer Skala ab, so daß der Abbrand der Elektroden leicht verfolgt und der Funken durch Nachregulieren konstant gehalten werden kann.



Abb. 14. Zinkelektroden

Für das äußerste Ultraviolett (bis zu $100\ \mu\mu$ und weniger) konstruierten P. LENARD und C. RAMSAUER¹ eine sehr intensive Lichtquelle. Sie verwendeten einen etwa 6 mm langen Funken zwischen Metall-, meist Al-Elektroden. Da die emittierte Strahlungsenergie proportional der zur Entladung gebrachten Elektrizitätsmenge ist, wurde ein Induktor angefertigt,² dessen Sekundärwicklung auf größere Elektrizitätsmengen eingerichtet ist als bei den verschiedenen käuflichen Typen, die meist für geringe Elektrizitätsmengen und hohe Spannungen konstruiert sind. Die Primärspule aus dünn isoliertem Kupferdraht von 3 mm Durchmesser umschließt einen Kern aus Eisenblechlamellen von 110 cm Länge und 9 cm Durchmesser in drei Lagen zu je 330 Windungen. Die äußerste Lage ist durch eine 0,5 cm dicke Hülle isoliert. Darüber wird die viergeteilte Sekundärspule geschoben, jeder Teil von 16 cm Länge aus 1 mm dickem Kupferdraht in 32 Lagen mit je 90 Windungen gewickelt. Die Teilspulen sind voneinander durch massive Hartgummiringe getrennt und können hintereinander geschaltet werden. Als Unterbrecher wird ein Flüssigkeitsunterbrecher benutzt (60 Liter-Tonkrug mit 12 mm langen und 3 mm dicken Pt-Elektroden), der 53 Unterbrechungen pro Sekunde gibt. Primär werden 60 bis 90 Amp. bei 200 Volt verwendet. Parallel zur Funkenstrecke ist eine Kapazität von 0,1 Mikrofarad geschaltet. Sie besteht aus FRANKLIN'schen Tafeln, Glasscheiben von 5 bis 6 mm Dicke, 100×100 cm groß mit beiderseitigen Belegungen von 90×90 cm, die zu je 5 oder 10 nebeneinander geschaltet sind. Nach Bedarf werden mehrere solcher Sätze miteinander kombiniert, so daß das Überspringen der Funken bei der gewünschten Funkenlänge (6 mm) noch eben erfolgt, die von der Sekundärspule gelieferte Elektrizitätsmenge also voll ausgenutzt wird. Dabei ergibt sich eine Schwingungszahl von rund 106 pro Sekunde, die Entladungsspannung beträgt 20000 Volt.

Da bei Entladung einer solchen Kapazität infolge der großen Elektrizitätsmenge und der Kleinheit von Widerstand und Selbstinduktion die Stromstärke große Werte annimmt (der quadratische Mittelwert der Stromstärke im Schwingungskreis betrug 50 Amp.), wird als Zuleitung mindestens 3 mm dicker Kupferdraht verwendet. Um das Abschmelzen der Elektroden zu verhindern, muß für gute Wärmeableitung gesorgt werden. Die Elektroden sind 10 mm stark, an den Enden 10 mm lang auf 77 mm abgedreht und passen in entsprechende Bohrungen starker Messingträger von 25 mm Durchmesser, in denen sie durch Schrauben festgeklemmt sind. Bis fast zur Funkenstrecke stecken sie in genau passenden Kupferrohren, welche starkwandige, mit Wasser gefüllte Kupfer-

¹ Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie 1910, 28. Abh.

² Von der Firma KLINGELFUSS in Basel.

gefäße durchsetzen. Da diese auch mit aufgeladen werden, sind die Messingträger durch Hartgummisäulen isoliert. Infolge der großen hin- und herfließenden Elektrizitätsmengen werden in allen Metallgegenständen des Beobachtungsraumes intensive Schwingungen erzeugt. Deshalb muß die ganze Anordnung in eine geerdete Metallhülle eingeschlossen werden. Der Abbrand beträgt bei mehrstündiger Benutzung nur 1 bis 2 mm. Die Entladung besteht aus einem kurzen, breiten, äußerst hellen, von Elektrode zu Elektrode gehenden zentralen Band, das von einem weniger hellen, kugelförmigen Mantel umgeben ist, der nach außen in einen alles umschließenden, unregelmäßig geformten Saum, die „Aureole“, übergeht.

6. Resonanzlampen. Als streng monochromatische Lichtquelle hat sich bei physikalischen Untersuchungen die Quecksilber-Resonanzlampe bewährt. Sie besteht aus einem gut evakuierten Quarzgefäß, welches nur einige Tropfen Quecksilber enthält. Wird diese „Resonanzlampe“ mit dem von einer Quecksilberlampe ausgehenden Licht, das unter anderem die Wellenlänge $253,6 \mu\mu$ enthält, bestrahlt, so wird sie selbst zu einer monochromatischen Lichtquelle, die lediglich die Linie $253,6 \mu\mu$ emittiert. Der Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur (etwa 10^{-3} mm) genügt, um die Resonanzstrahlung zu zeigen. Allerdings muß man wegen der geringen Breite des Resonanzbereiches (die DOPPLER-Breite der Linie beträgt nur $3,3 \cdot 10^{-4}$) dafür sorgen, daß die Linie $253,6 \mu\mu$ auch wirklich im erregenden Licht vorhanden ist und nicht wie bei den gewöhnlichen Quarzquecksilberlampen durch Selbstumkehr ausgelöscht ist. Um dies zu vermeiden, muß die Anode durch Anblasen eines Luftstromes gekühlt oder der Lichtbogen durch ein Magnetfeld an die Lampenwand gepreßt werden. Geringe Beimengungen von Luft bringen das Resonanzlicht zum Verschwinden.¹ Der Nutzeffekt der Quecksilberresonanzlampe ist gleich eins, d. h. die gesamte absorbierte Energie wird als Resonanzstrahlung remittiert (solange der Dampfdruck des Quecksilbers nicht zu hoch ist und keine fremden Gase beigemischt sind). Die Anordnung zeigt die schematische Abb. 15.

L ist die in die Resonanzlampe R einfallende Erregungsstrahlung. Um von reflektierter Primärstrahlung frei zu sein, benutzt man das senkrecht zur Einstrahlungsrichtung austretende Resonanzlicht. Um das an den Quarzwänden direkt gespiegelte Licht R in eine andere Richtung zu lenken, empfiehlt WOOD, die Eintrittsfläche der erregenden Strahlung keilförmig auszubilden (s. Abb. 16).

Statt der Quecksilberresonanz bei $253,6 \mu\mu$ kann man auch die Natriumresonanzstrahlung bei $589,0/589,6 \mu\mu$ benutzen, indem man die Resonanzlampe mit sehr sorgfältig gereinigtem Natrium beschickt, gut evakuiert und mit einem Spektrum bestrahlt, das die D-Linien enthält. Allerdings greift der Natriumdampf bei der zur Erzielung merklicher Dampfdrucke erforderlichen Temperatur von mehr als 100° C das Gefäßmaterial an, wodurch die Lampe bald zerstört wird. Durax-Glas und Borosilikatglas sind am besten geeignet.

7. Erzeugung monochromatischen Lichtes. Monochromatoren. Die Methoden zur Herstellung monochromatischen Lichtes zerfallen in zwei Gruppen,

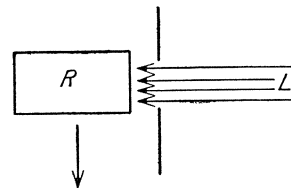


Abb. 15. Resonanzlampe.
 R Lampe, L erregende Strahlung

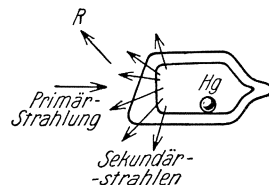


Abb. 16. Quecksilberresonanzlampe nach WOOD

¹ Zum Beispiel R. W. WOOD, Phys. ZS. 13, 353 (1912).

je nachdem man das Licht spektral zerlegt und dann aus dem Spektrum den gewünschten Bereich ausschneidet oder durch farbige Lichtfilter gewisse Spektralbezirke absorbieren läßt. Schlägt man bei Benutzung kontinuierlicher Strahler den ersten Weg ein, so muß, wenn hohe Anforderungen an die Monochromasie gestellt werden, der primär ausgeblendete Spektralbereich nochmals spektral zerlegt werden. Dieses Verfahren hat indes den Nachteil, daß nur ein ganz geringer Bruchteil der Gesamtstrahlung photochemisch verwendet wird. Günstiger liegen die Verhältnisse bei intensiven Linienspektren, da hier immer eine einzige spektrale Zerlegung genügt. Die Instrumente zur Herstellung monochromatischen Lichtes, „Monochromatoren“, werden im allgemeinen entweder für den Gebrauch im sichtbaren oder im ultravioletten Gebiet eingerichtet.¹ Ein neuerer Monochromator von LEISS², der gleichzeitig in beiden Gebieten verwendbar ist, erlaubt eine Genauigkeit der Einstellung von 6 bis 7 $\mu\mu$ im Gelb und Rot, 1 $\mu\mu$ im Ultraviolett; für ein anderes Modell wird eine Genauigkeit von 0,2 $\mu\mu$ im sichtbaren, 1 bis 2 $\mu\mu$ im ultravioletten Gebiet angegeben. Allerdings wird sich die große Genauigkeit dieser Instrumente für photochemische Zwecke oft nicht ausnutzen lassen.

Ein Maß für die Helligkeit von Spektroskopen ist (bei gleicher Reinheit und Ausdehnung) die ausgenutzte Objektivöffnung (bei Taschenspektroskopen etwa 6 mm, bei großen Präzisionsspektrometern etwa 40 mm). Die Zahl $\lambda/d\lambda$ nennt man das Auflösungsvermögen, wobei λ und $\lambda + d\lambda$ die Wellenlänge zweier Strahlungen sind, die im Spektroskop noch getrennt wahrgenommen werden können ($\lambda/d\lambda$ für Taschenspektroskope = 500, für Präzisionsspektrometer ungefähr 50000). Das dritte wichtige Merkmal eines Spektroskops ist die Dispersion C-F, d. h. die Dispersion zwischen den FRAUNHOFERSchen Linien C und F

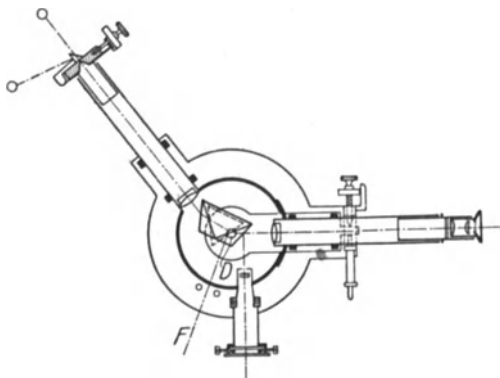


Abb. 17. Spektroskop mit beweglichem Fernrohr

(für Taschenspektroskope etwa 5°, für große Präzisionsspektroskope etwa 11°). Die Länge des ganzen sichtbaren Spektrums ist etwa doppelt so groß wie die Dispersion C-F.

Es gibt zwei Arten von Spektroskopen: die eine Bauart hat ein bewegliches und ein festes Fernrohr (Abb. 17), die andere zwei feste Fernrohre.³ Das Kollimatorrohr mit dem Spalt steht bei beiden Kategorien fest. Die Bauart mit zwei festen Fernrohren hat den Vorzug, daß hier nur ein mechanisch leichter und genauer auszuführender Bewegungsmechanismus für das

Prismensystem nötig ist. Außerdem steht das Prisma stets — wenn richtig justiert ist — im Minimum der Ablenkung für den mit der Fernrohrachse zusammenfallenden Strahl.

Wegen des für jede Wellenlänge gleichen Winkels zwischen eintretendem und austretendem Strahl (konstante Ablenkung) sind diese Instrumente

¹ Vgl. hierzu den Monochromator von R. POHL, der auf S. 36 abgebildet ist.

² ZS. f. Phys. 9, 203 (1922). Auch von den Firmen SCHMIDT & HAENSCH (Berlin-S) sowie A. HILGER (London) werden Universalmonochromatoren größter Lichtstärke und spektraler Reinheit hergestellt.

³ Die Abbildung ist dem Katalog von SCHMIDT & HAENSCH (Berlin-S) entnommen.

ganz besonders als Monochromatoren geeignet. Den Vorteilen der Spektroskope mit konstanter Ablenkung (Festarmigkeit der Fernrohre, Einfachheit des Bewegungsmechanismus) steht der Nachteil gegenüber, daß man die Dispersion der Apparate nicht so leicht wie bei jenen mit beweglichem Fernrohr ändern kann, indem man Prismen verschiedener Dimensionen und Eigenschaften gegeneinander austauscht.

Will man ein Spektroskop mit beweglichem Fernrohr als Monochromator verwenden, so wird man zweckmäßig den Eintrittsspalt in das (bewegliche) Fernrohr und den Austrittsspalt in das (feste) Kollimatorrohr stecken, d. h. man kehrt die Richtung des Strahlenganges gegenüber der bei Benutzung als Spektroskop um, da es in den meisten Fällen leichter sein wird, die Lichtquelle dem Fernrohr nachzubewegen, als die zu beleuchtende Apparatur.

Beim Einstellen des Prismenspektroskops bzw. Monochromators hat man auf drei Punkte zu achten:

1. Die Kollimatorlinse muß einen Strahl parallelen Lichtes auf die erste Prismenfläche werfen.
2. Die optischen Achsen von Kollimator und Fernrohr müssen bei jeder Stellung des Fernrohres durch dieselbe Hauptebene¹ des Prismas gehen.
3. Die Öffnung des Spaltes muß parallel zur brechenden Kante des Prismas sein.

Zur Aussonderung kurzwelliger Strahlen aus Spektren mit sehr weit voneinander liegenden Linien benutzt TERENIN² folgende, an die Quarzlinsemmethode von RUBENS erinnernde Anordnung (Abb. 18). Die Strahlung der punktförmigen Lichtquelle L fällt auf ein System, das aus einer plankonvex-sphärischen und einer plankonvex-zylindrischen Linse besteht, zwischen denen ein Schirm mit zwei breiten Schlitten parallel der Achse der Zylinderlinse eingeschoben ist. Da die Brennpunktlinien von Strahlungen verschiedener Wellenlänge räumlich genügend getrennt sind, kann man durch einen zweiten Spalt die gewünschte Spektrallinie durchlassen. Die Achse der Zylinderlinse ist in der Abb. 18 durch einen Punkt angedeutet.

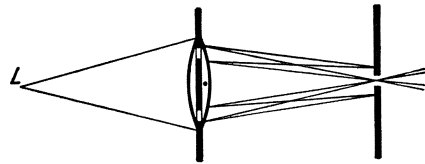


Abb. 18. Monochromator nach TERENIN zur Aussonderung kurzwelliger Strahlen aus Spektren mit weit voneinander liegenden Linien. L Lichtquelle. Der rechte Teil der Linsenkombination (mit einem Punkt bezeichnet) ist eine plankonvex-zylindrische Quarzlinse, der linke Teil eine plankonvex-sphärische Quarzlinse

8. Lichtfilter. Viel intensiveres Licht, das aber meist nur annähernd monochromatisch ist, jedoch in den meisten Fällen den Ansprüchen der Photochemie genügt, erhält man durch Anwendung sogenannter Monochromatfilter. Am günstigsten in bezug auf die Homogenität der Strahlung ist die Kombination von Filtern mit Lichtquellen, die Linienspektren mit möglichst weit voneinander liegenden Linien emittieren, doch lassen sich auch für kontinuierliche Strahler brauchbare Filter finden. In Tabelle 5 (S. 23ff.) sind 43 verschiedene Lichtfilterkombinationen angegeben. Wo die Angaben über die Lichtquelle fehlen, beziehen sich die Zahlen der Spalte 5 auf kontinuierliche Spektren. (Allgemeines

¹ Hauptebene ist eine Ebene, die senkrecht auf der Ebene steht, in der die brechende Kante liegt. Da nur Strahlen aus der Mitte des Spaltes in einer Hauptebene des Prismas liegen, sind die Spektrallinien stets etwas (mit der konvexen Seite gegen das rote Ende) gekrümmt.

² ZS. f. Physik 31, 33 (1925).

über die Anfertigung von Filtern siehe bei A. HÜBL, Die Lichtfilter, sowie in Bd. VIII dieses Handbuches, Beiträge von A. HÜBL und E. J. WALL.)

Von UHLER und WOOD¹ wurden die Absorptionsspektren von etwa 150 organischen Farbstofflösungen untersucht, auf ihre Zusammenstellung sei hingewiesen. Besonders nützlich kann unter Umständen die Kombination eines Lichtfilters mit einem Didymglas oder einer Didymlösung sein, da diese scharfe Absorptionsstreifen zeigen, die zur scharfen Begrenzung des Durchlässigkeitsbereiches dienen können.

Ein mit Chlor von hohem Druck gefüllter Quarzkolben absorbiert, wie OLDENBERG² zeigte, alle Linien des Quecksilberbogens zwischen 254 und 436 $\mu\mu$. Die Linie 253,6 $\mu\mu$ wird dagegen fast ungeschwächt durchgelassen. Zwar werden die Linien 436 $\mu\mu$ und alle langwelligeren nicht absorbiert, trotzdem ist es aber denkbar, daß das Filter bei der Untersuchung solcher Systeme von Nutzen sein kann, die nur im Ultraviolett absorbieren. Das Quarzkölbchen von 40 mm Länge hat plane Stirnplatten und einen seitlichen kapillaren Ansatz, durch den Chlor im Vakuum über flüssiger Luft eindestilliert werden kann. Nach dem Abschmelzen der Kapillare und Erwärmen auf Zimmertemperatur stellt sich, da flüssiges Chlor als Bodenkörper vorhanden ist, der Dampfdruck von etwa 6,5 Atm. ein. Vor Erwärmung muß man natürlich den Kolben schützen. Spektralaufnahmen auf gewöhnlichen, d. h. nicht orthochromatischen Platten, zeigen nur die Linien 254 $\mu\mu$ und 436 $\mu\mu$.

Werden Filter mit stark abweichendem Brechungsexponenten in konvergente Strahlenbündel eines vorher einjustierten Strahlenganges eingeschaltet, so kann eine Nachjustierung nötig werden. Allgemein ist folgende Justiermethode zu empfehlen. Man läßt das Licht einer punktförmigen Lichtquelle den Strahlengang in umgekehrter Richtung durchlaufen wie bei der Benutzung, also z. B. beim Monochromator vom Austrittsspalt, beim Spektralphotometer vom Okular des Beobachtungsfernrohres aus und justiert dann, von hier aus rückwärtsschreitend, Linse für Linse, Prisma für Prisma ein.

Es läßt durch:

Glas im U.-V. $\lambda < 400 \mu\mu$

1 cm die meisten Flintgläser	bei 357 $\mu\mu$	50—80%
1 „ Baryleichtflint	„ 357 $\mu\mu$	91,0%
1 „ Borosilikatkron	„ 357 $\mu\mu$	95,3%
1 „ Kalksilikatron	„ 357 $\mu\mu$	96,6%
1 „ fast aller Gläser, außer Uviol.....	„ 305 $\mu\mu$	1,0%

Uviolglas im U.-V. 1 cm dick bei 305 $\mu\mu$ 50%, 0,1 cm dick bei 280 $\mu\mu$ 50%.
 Blauviolektglas F 3653 (Jenaer Glaswerk) bei 1 mm Dicke bei 579 $\mu\mu$ 1%;
 546 $\mu\mu$ 3%; 509 $\mu\mu$ 3%; 480 $\mu\mu$ 11%; 436 $\mu\mu$ 66%; 405 $\mu\mu$ 92%; 366 $\mu\mu$
 96%; 334 $\mu\mu$ 93%; 313 $\mu\mu$ 83%; 302 $\mu\mu$ 69%; 281 $\mu\mu$ 19%.

Quarzglas im U.-V. 2,81 mm dick bei 210 $\mu\mu$ 56%, bei $\lambda < 200 \mu\mu$ 0%.

Quarz im U.-R. zwischen 4,5 und 2,4 μ wenig, im U.-V. 1 cm dick senkrecht zur optischen Achse bei 222 $\mu\mu$ 94,2%, bei 186 $\mu\mu$ 67,2%.

Steinsalz im U.-R. $\lambda < 12 \mu$ (bei 20 μ starke Absorption), im U.-V. bei 186 $\mu\mu$ wie Quarz.

Flußspat im U.-R. $\lambda < 9 \mu$ gut, 9 bis 11 μ schwach, im U.-V. 1 cm dick bei 186 $\mu\mu$ 85%, bei 100 $\mu\mu$ noch merklich.

Sylvin im U.-R. $\lambda < 13 \mu$.

¹ Atlas of Absorption-Spectra, Publication of the Carnegie-Inst., Washington 1907.

² ZS. f. Physik 29, 328 (1924).

Tabelle 5. Monochromatfilter

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor	
1	He-Lampe Quarz-Zn-Lampe	1,08303 μ Doppellinie	Filter Nr. 29 F (oder 28) + Filter Nr. 45H (oder 44), beide von WRATTEN und WALNWRICHT + Wasser- schicht 1 cm Dicke	69,3% der Linie	PASCHEN, Ann. d. Phys. (4) 43, 858 (1914)	
			1,03952 μ	69,5% " "	"	
			1,10554 μ u. 1,30556 μ	62,5% 1,10554 μ u. 18,3% 1,30566 μ nahezu monochrom.	"	"
			1,11255 μ 1,01401 μ	" "	"	"
2	He-Lampe	1,08303 μ u. 1,058 μ	Ultrafilter von Wood (WRATTEN und WALNWRICHT)	18% u. 7%	"	
			Biotitglimmerplatte aus Miasik	70%	2,058 μ	IGNATIEFF, Ann. d. Phys. (4) 43, 1123 (1914)
4	—	740 bis 640 $\mu\mu$	Rotglas von SCHOTT und GEN. Nr. F 4512; 1,140 mm dick	80% 80% Max. 90%	v. PIRANI, Verhandl. d. Dtisch. Phys. Ges. 1913, 826	
5	—	Bezirk mit Schwer- punkt bei 665,9 $\mu\mu$	0,005 g Kristallviolett 5 BO in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick; 10 g K ₂ CrO ₄ in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick	—	LANDOLT, Phys. Ber. 27, 2872 (1894)	
6	Nitralampe	Bezirk mit Schwer- punkt bei 615 $\mu\mu$	Dianilrot + Rose bengale + Ferro- sulfat	—	EGGERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1924)	

Bemerkung: Filter Nr. 4, 9, 12, 17, 26, 27 wurden mit dem Spektralphotometer nach NERNST-KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUM, Nr. 6, 10, 15, 16, 19, 21, 23, 25, 28, 31, 34, 35, 37, 38, 39, 41 spektralphotographisch, Nr. 30, 36, 40, 42 fluorometrisch und Nr. 11, 13, 14, 20, 22, 29, 32, 33 mit dem Photometer nach KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUM untersucht. Nr. 11, 13 und 29 außerdem bolometrisch.

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
7	Metalladenlampe mit Gasfüllung	645 bis 570 $\mu\mu$	Küv. mit H ₂ O, mehrere cm dick + " " Ferrosulfatlösg. 20%, 2 cm dick + " " Kupfersulfatlösg. 12% 1 cm dick, + " " Tartrazinlösg. 0,02 g, 1 cm dick, und Rose bengale-Lösg. 0,02 g, 1 cm dick in 100 cm ³ H ₂ O	—	O. WARBURG und NE- GELEIN, ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1922)
8	—	Bezirk mit Schwer- punkt bei 591,9 $\mu\mu$	30 g NiSO ₄ , 7 H ₂ O in 100 cm ³ H ₂ O, 0,2 cm dick, 10 K ₂ CrO ₄ in 100 cm ³ H ₂ O, 1,5 cm dick, 0,025 g KMnO ₄ in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick	—	LANDOLT, l. c.
9	—	560 bis 580 $\mu\mu$	Gelatinefilter (gelbgrün)	8% 560 und 580 $\mu\mu$ Max. 12% 570 $\mu\mu$	v. PIRANI, l. c.
10	Hg-Lampe	579 und 577 $\mu\mu$	Filter 579 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, Verhandlgn. d. Dtseh. Phys. Ges. 1913, 286
11	Hg-Lampe	578 $\mu\mu$	Küv. mit Chininlösg. 2%, 1 cm dick + " " Kupfersulfatlösg. 6%, 1 cm dick + " " Lösg. 0,02 g Tartrazin in 100 cm ³ H ₂ O 1 cm dick	0% 436 $\mu\mu$ 0% 546 $\mu\mu$ 8,7% 578 $\mu\mu$ 3,2% Rot	O. WARBURG und NE- GELEIN, ZS. f. phys. Chem. 106, 191 (1923)
12	—	580 bis 480 $\mu\mu$	Grünglas Nr. F 4930 von SCHOTT und GEN. 1,047 mm dick	50% 520 und 560 $\mu\mu$ Max. 55% 530 $\mu\mu$	v. PIRANI l. c.

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
21	Nitralampe	Bezirk mit Schwerpunkt bei 490 $\mu\mu$	Chromglasscheibe + Malachitgrünfilterscheibe + Ferrosulfatlösung	—	EGGERT und NODDACK, l. c.
22	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 488,5 $\mu\mu$	0,02 Doppelgrün SF in 100 cm H ₂ O, 2 cm dick; 15 g CuSO ₄ · 5 H ₂ O in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick	—	LANDOLT l. c.
23	Nitralampe	468 bis 440 $\mu\mu$	Käv. mit Ferroammonsulfatlösung + „ „ Kupferoxydammoniaklösung + „ „ Lösung von Jod in CCl ₄	Schwerpunkt	NODDACK l. c.
24	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 448,2 $\mu\mu$	0,005 g Kristallviolett 5 BO in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick; 15 g CuSO ₄ · 5 H ₂ O in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick	—	LANDOLT, l. c.
25	Nitralampe	440 bis 391 $\mu\mu$	wie Nr. 23 in etwas anderen Konz.	Schwerpunkt bei 410 $\mu\mu$	NODDACK, l. c.
26	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 440 $\mu\mu$ außerdem 760 $\mu\mu$	Blauglas Nr. F 3654 von SCHOTT und GEN. 1,182 mm dick	80% 760 $\mu\mu$ 77% 740 $\mu\mu$ 0,25% 600 und 660 $\mu\mu$ 50% 440 $\mu\mu$	v. PIRANI, l. c.
27	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 440 $\mu\mu$	Gelatinefilter (blau) von WRATTEN und WAINWRIGHT	10% 440 $\mu\mu$ 0,8% 740 $\mu\mu$	v. PIRANI, l. c.
28	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	Ammoniakal. Kupfersulfatlösung + + Chimsulfatlösung + Ferrosulfatlösung	—	EGGERT und NODDACK, l. c.

29	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	Küv. mit Chininlsg. 2%, 1 cm dick + " " Kupfersulfatlsg. 6%, 1 cm dick + " " 0,003 g Säurerhodamin in 100 cm ³ Wasser, 1 cm dick + " " ammoniak. $\frac{1}{10}$ mol. Kupfersulfatlsg. 1 cm dick	72% ^v 436 $\mu\mu$ 0% 546 $\mu\mu$ 0% 578 $\mu\mu$ 0,7% Rot	O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. 106, 191 (1923)				
30	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	0,075 g Rhodamin B + 2 g Chininsulfat + 6 cm ³ 1 n-Schwefelsäurelsg. pro 100 cm ³ wässriger Lösung	38% 436 $\mu\mu$ unmeßbare Spuren 405 und 366 $\mu\mu$ außerdem die schwachen roten Linien	WINTHER, ZS. f. Elektrochemie 19, 394 (1913)				
31	Hg-Lampe	436 und 405 $\mu\mu$	Filter 436 I von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.				
32	Hg-Uviol-Lampe	433 und 406 $\mu\mu$	20 cm ³ Fuchsin S 0,57 g/l + 40 cm ³ Methylenblau 0,40 g/l + 8,4 g Chinin + 300 cm ³ Wasser	2% 406 $\mu\mu$ 62% 433 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, l. c.				
33	Hg-Uviol-Lampe	433 und 406 $\mu\mu$	40 cm ³ Fuchsin S, 0,57 g/l + 18 cm ³ Methylenblau 9,40 g/l + 0,3 g Chinin + 300 cm ³ Wasser Filter 436 II von C. P. GOERZ	69% 406 $\mu\mu$ 55% 433 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, l. c.				
34	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	Ammoniak. Kupfersulfatlsgung	—	SCHULZ, l. c.				
35	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	+ verdünnter Chininsulfatlsgung + Diamantfuchsinlösung + Ferrosulfatlsgung	läßt außer 405 $\mu\mu$ noch 436 $\mu\mu$ durch	EGGERT und NODDACK, l. c.				
36	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	+ 0,03 g Diamantfuchsin I + 4 g Chininhydrochlorid pro 100 cm ³ alkoh. (96%) Lösung	34% 405 $\mu\mu$ Spur 436 $\mu\mu$ u. Spuren der schwachen roten Linien	WINTHER, l. c.				

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
37	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	Filter 405 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, I. c.
38	Hg-Uviol-Lampe	366 $\mu\mu$	67 cm ³ Fuchsin S, 0,57 g/l + 20 cm ³ Methylenblau P 40 g/l + 20 cm ³ Nitrosodimethylanilin etwa 1 g/l + 380 cm ³ Wasser	25% 366 $\mu\mu$ Spur 571 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, I. c.
39	Hg-Lampe	366 $\mu\mu$	Filter 365 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, I. c.
40	Hg-Lampe	366 $\mu\mu$	0,03 g Diamantfuchsin in 100 cm ³ H ₂ O	31% 365 $\mu\mu$ und Spuren rot	WINTHER, I. c.
41	Hg-Lampe	366 $\mu\mu$	Phenosafraninlösung + ammoniakal. Kupfersulfatlösung	—	EGGERT und NODDACK, I. c.
42	Cu-Lichtbogen	327 und 324 $\mu\mu$	0,5 cm dicke Schicht wässrige Lösung von Nitrosodimethylanilin in Uviol- glasküv. + Jenaer Blauviolektglas + + 0,5 cm dicke Schicht 20% wässer. CuSO ₄ -Lösung in Uviolglasküvette. (Filter wird auch fertig von C. ZEISS, Jena, geliefert)	—	H. LEBMANN, Phys. Zeitschr. 11, 1039 (1910) v. ANGERER, Phys. Zeitschr. 22, 521 (1921)
43	Hg-Lampe	313 $\mu\mu$	0,0243 g Kaliumchromat + 0,00188 g Nitrosodimethylanilin in 100 cm wässriger Lösung	30% 313 $\mu\mu$ 19% 302 $\mu\mu$ Spur 436 $\mu\mu$ außerdem gelb und sehr wenig der schwachen grünen Linie 492 $\mu\mu$	WINTHER, I. c.

Kalkspat im U.-R. weniger als Quarz und Fluorit, im U.-V. weniger als Quarz, bis etwa $215 \mu\mu$.

Glimmer im U.-R. ziemlich gut, im U.-V. starke Absorption.

Ebonit im U.-R. $\lambda < 3 \mu$ gut, absorbiert alle $\lambda < 750 \mu\mu$.

Wasser im U.-R. Absorptionsbänder, im U.-V. bei $193 \mu\mu$ gut bis etwa $186 \mu\mu$ (weniger als Quarz).

Glycerin im U.-R. $\lambda < 1,003 \mu$, im U.-V. bis $240 \mu\mu$ gut.

Kanadabalsam im U.-V. bis $330 \mu\mu$ gut, bei $290 \mu\mu$ schwach.

Gelatine im U.-V. bis $257 \mu\mu$, bei $226 \mu\mu$ vollständige Absorption.

Luft im U.-R. Banden des Wasserdampfes und der Kohlensäure, im U.-V. bis $194 \mu\mu$, bei $186 \mu\mu$ starke, bei $165 \mu\mu$ vollständige Absorption.

Thiophen zwischen Quarzplatten zeigt kontinuierliche Absorption von $254 \mu\mu$ an.

9. Absorptionsmeßmethoden. Zur Bestimmung der Absorption von Gasen verwendet man meist Glasrohre, die an beiden Enden durch planparallele (Glas-, Quarz-, Flußspat-) Platten verschlossen sind und durch seitliche Ansatzrohre evakuiert und gefüllt werden können. Bei der Untersuchung flüssiger Stoffe und Lösungen haben sich die Absorptionströge von BALY¹ bewährt. Sie bestehen aus zwei Glasrohren, die lose ineinander passen. Beide tragen an einem Ende senkrecht zur Achse einen eben geschliffenen Flansch, auf den je eine planparallele Platte gekittet ist (*A* und *B*, Abb. 19). *C* ist eine an der Seite des Außenrohres angebrachte Kugel, die zur Aufnahme der Lösung dient, wenn die Schichtdicke durch Einschieben der inneren Röhre verringert wird. Bei *D* ist ein breites Gummiband über die Verbindungsstelle geschoben, um diese abzudichten. Die Firma C. ZEISS, Jena, stellt BALY-Gefäße her, bei denen die Gummidichtung dadurch vermieden ist, daß die beiden Rohre flüssigkeitsdicht ineinander eingeschliffen sind. Das Außenrohr trägt eine Millimeterskala, deren Nullstrich mit der inneren Seite der Quarzplatte *A* zusammenfällt. Die Ablesung der inneren Seite der Platte *B* auf der Skala gibt also die Schichtdicke der Lösung. Zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten sind viele Methoden ausgearbeitet worden. Die wichtigsten sind die mittels der Spektralphotometer nach LUMMER-BRODHUN, nach KÖNIG- und MARTENS-GRÜNBAUM und nach GLAN, die photographischen Methoden sowie die Messungen der Absorption mit der Thermosäule oder dem Bolometer².

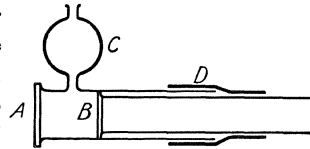


Abb. 19. BALY-Gefäß zur Absorptionsmessung flüssiger Stoffe. *A* und *B* planparallele Fenster, *D* Gummidichtung

10. Absorptionsmessungen mit Spektralphotometern. Im Spektralphotometer nach LUMMER und BRODHUN fallen die beiden zu vergleichenden Lichtbündel durch zwei Spaltrohre auf einen LUMMER-BRODHUN-Würfel und werden dann durch ein Prisma spektral zerlegt. Die Einstellung auf gleiche Helligkeit im Beobachtungsfernrohr geschieht mit Hilfe eines variablen, rotierenden Sektors, der sich vor dem durch die Vergleichslichtquelle beleuchteten Spalt dreht. Beim GLANSchen Spektralphotometer fallen die Strahlen der zu vergleichenden Lichtquellen durch den Doppelspalt *S* (Abb. 20) ein und werden dann durch ein achromatisiertes, doppeltbrechendes Prisma *K* mit horizontaler brechender Kante senkrecht zueinander polarisiert. Die andere Schwingungskomponente von beiden Strahlenbündeln ist abgeblendet. Im Fernrohr, das

¹ E. C. C. BALY, Spektroskopie, Berlin 1908.

² Vollständige Behandlung des Stoffes bei E. LIEBENTHAL, Praktische Photometrie, Braunschweig 1907.

um die Achse *A* drehbar ist, erscheinen die von dem geradsichtigen, im Aufriß gezeichneten Prisma *P* entworfenen Spektra übereinander. Durch passendes Ausziehen des Spaltrohres bringt man sie an irgend einer Stelle zur Berührung. Verstellbare Schirme erlauben, die Spektra bis auf den jeweiligen, zur Untersuchung bestimmten Teil abzublenden. Man dreht den Nicol *N* so lange, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell sind. Ist α_0 der Drehungswinkel für das mit Luft gefüllte, α derjenige

Abb. 20. GLANSCHES Spektralphotometer. Bei *S* tritt das Licht durch einen nicht gezeichneten Doppelspalt ein, *K* doppelbrechendes Prisma, *N* drehbarer Nicol, *P* geradsichtiges Prisma, *A* Drehachse des Fernrohres

für das mit Substanz gefüllte Reaktionsgefäß, so ist das Verhältnis der Beleuchtungen beider Spalthälften $\text{ctg}^2\alpha_0/\text{ctg}^2\alpha$, die Absorption also

$$A = 1 - \frac{\text{ctg}^2 \alpha_0}{\text{ctg}^2 \alpha}$$

Beim KÖNIGSchen Photometer (verbessert von MARTENS und GRÜNBAUM¹ und von NERNST und HILDEBRAND²) ist die Okularlinse des GLANSCHEN Photometers durch einen MAXWELLSCHEN Okularspalt ersetzt und zwischen Prisma *P* und Fernrohr ein spitzwinkliges Biprisma mit horizontaler Kante gestellt. Dieses läßt dem Auge die beiden senkrecht zueinander polarisierten Lichter übereinander erscheinen.

Bei der Ausführung von HILDEBRAND entstammt das durch das absorbierende Medium gehende Licht einer besonderen Beleuchtungslampe. Mit der Vergleichslampe in Serie geschaltet, zeigt sie — bei nicht gar zu großen Schwankungen der Batterie — immer das gleiche Intensitätsverhältnis zu ihr. Beide Lampen sind kleine 2 Volt-Lämpchen. BODENSTEIN und LÜTKEMEYER³ verwandten als Beleuchtungslampe, da diese in ihrer Versuchsanordnung recht weit (70 cm) vom Photometer aufgestellt werden mußte, eine 100kerzige Lampe für 110 Volt, die mit der 2 Volt-Vergleichslampe in Serie geschaltet wurde. Neben der 2 Volt-Lampe lag ein kleiner Widerstand, der von den 0,95 Amp. der großen Lampe nur 0,85 durch die kleine hindurchließ. Der Spannungsabfall des Ganzen wurde überdies auf 105 Volt konstant gehalten.

Die eben besprochenen Instrumente dürfen wegen der Kittstellen ihrer optischen Einrichtung nicht über 40°C erwärmt werden.

11. Photographische Methoden. Unter den photographischen Absorptionsmeßmethoden, von EWEST⁴ hinsichtlich ihrer Genauigkeit untersucht, ist die von V. HENRI⁵ ausgearbeitete besonders leistungsfähig. Sie gründet sich auf die photometrische Ausmessung photographisch aufgenommener Spektren. Es werden von dem zu untersuchenden Stoff etwa 45 Aufnahmen gemacht, und zwar abwechselnd 1. das Absorptionsspektrum des Troges mit dem Lösungsmittel gefüllt (wenn es sich um Absorptionsbestimmungen von Lösungen handelt) mit immer gleichbleibender Expositionszeit von 5 Sekunden, und dann 2. dasselbe für den mit der Lösung gefüllten Trog mit Expositions-

¹ Ann. d. Phys. 12, 984 (1903).

² ZS. f. Elektrochemie 14, 349 (1908).

³ ZS. f. phys. Ch. 114, 208 (1924).

⁴ Diss. Berlin 1913.

⁵ Etudes de Photochimie, Paris 1919.

zeiten von 10 bis etwa 90 Sekunden variierend. Mikrophotometrisch¹ wird dann dasjenige Absorptionsspektrum der Lösung gesucht, bei dem die Schwärzung für eine bestimmte Wellenlänge gleich der des Vergleichsspektrums ist. Die Expositionszeit des so ermittelten Spektrums betrage t Sekunden. Da nach SCHWARZSCHILD die Lichtintensitäten J_0 und J dann gleiche Schwärzungen auf der Platte erzeugen, wenn

$$\frac{J_0}{J} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^p$$

ist, folgt für den Extinktionskoeffizienten nach (2) auf S. 2

$$E = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J} = \frac{p}{d} \log \frac{t}{t_0}.$$

p wurde durch besondere Versuche bestimmt ($-0,9$). Die Methode arbeitet auch im extremen Ultraviolett (bis $190 \mu\mu$) mit einer Genauigkeit von 2%.

Da die SCHWARZSCHILDsche Konstante p von Plattenart und Entwicklungsverfahren abhängt, muß sie durch eine besondere Beobachtungsreihe zuvor festgestellt werden, z. B. mit Hilfe eines Graukeil-Photometers² nach EDER und HECHT.³ Durch Eingießen von neutral grauschwarz gefärbter Gelatine zwischen zwei schwach gegeneinander geneigte Spiegelglasplatten, deren eine kollodioniert ist, damit sie nach dem Erstarren der Gelatine abgetrennt werden kann, wird ein Gelatinekeil von allmählich abnehmender Lichtdurchlässigkeit hergestellt. Er ist durch Lack geschützt und trägt ein Deckblatt von Celluloid, worauf mit schwarzer Farbe eine Skala gedruckt ist. Diese hat eine Millimeterteilung. Die Dichtezunahme pro 1 cm nennt man die Keilkonstante k . Sie ist definiert durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{x} \cdot \log \frac{J_1}{J_2}.$$

Hier sind J_1 und J_2 die Lichtintensitäten, die an zwei verschieden dicken Keilstellen von x cm Abstand durchgelassen werden. Der Wert für k ist auf dem Photometer angegeben. (Er kann überdies leicht mit anderen Photometern bestimmt werden.) Zur Bestimmung des SCHWARZSCHILDschen Exponenten p wird die betreffende photographische Platte hinter dem Graukeil mehrfach mit verschiedenen Expositionszeiten t_1, t_2 usw. belichtet. Sucht man die Stellen gleicher Schwärzung, so läßt sich daraus bei Kenntnis der Keilkonstanten k und der Expositionszeiten $t_1, t_2 \dots$ der Exponent p bestimmen. Es gilt ja nach SCHWARZSCHILD

$$J_1 \cdot t_1^p = J_2 \cdot t_2^p,$$

d. h.

$$p = \frac{\log J_1 - \log J_2}{\log t_1 - \log t_2}.$$

Da aber $\log J_1/J_2 = k \cdot x$, so folgt

$$p = \frac{k \cdot x}{\log t_2 - \log t_1},$$

p liegt etwa zwischen 0,6 und 0,9.

Mit großer Genauigkeit lassen sich die Schwärzungen photographischer Platten mit dem Mikrophotometer von J. HARTMANN⁴ bestimmen (Abb. 21).

¹ S. S. 32.

² Zuerst angegeben von E. GOLDBERG.

³ J. M. EDER, Ein neues Graukeil-Photometer, Halle 1920.

⁴ ZS. f. Instr. 17, 97 (1899).

Es ist im Prinzip die Kombination zweier Mikroskope mit einem LUMMER-BRODHUN-Würfel. Das Licht der Lichtquelle R gelangt durch allseitig geschlossene Rohre zu den total reflektierenden Prismen S und T ,

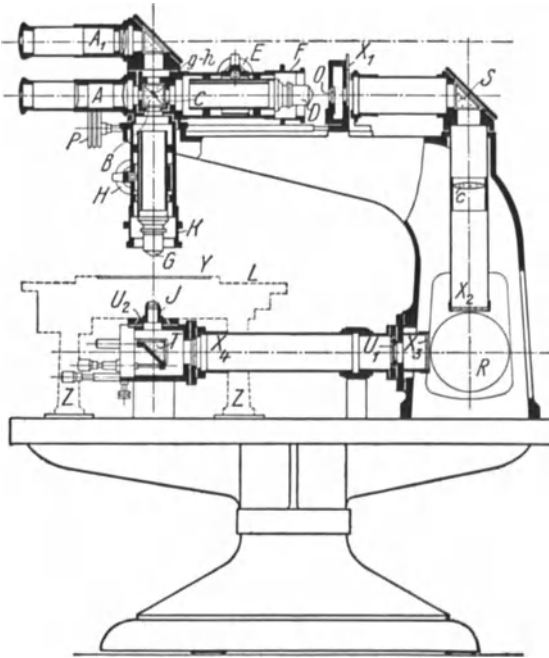


Abb. 21. Mikrophotometer von J. HARTMANN. Y die zu photometrierende Platte, R Lichtquelle, X_1 Graukeil, durch den Trieb P verschiebbar

welche es senkrecht auf die Platten X_1 und Y reflektieren. Die Platte X_1 ist ein Graukeil, der mittels der Triebsschraube P genau meßbar vor dem Mikroskopobjektiv D senkrecht zur Mikroskopachse verschoben werden kann. Die zu photometrierende Platte Y liegt auf dem Tisch L . Senkrecht über ihr befindet sich das Mikroskopobjektiv G (genau wie D gebaut), welches ein scharfes Bild der Plattenschicht von Y auf die Trennungsfäche gh des LUMMER-BRODHUN-Würfels BC wirft. Mittels Okular A wird dieses Bild mit dem von X_1 , das ebenfalls in gh erscheint, verglichen; durch Verschieben der Platte X_1 kann auf gleiche Helligkeit eingestellt werden.¹

Eine bequeme und schnell ausführbare Methode zur Aufnahme photographischer Absorptionsspektren gaben W. GERLACH

und E. KOCH² (Abb. 22) an. Mit einer kleinen Influenzmaschine J wird eine Batterie Leidener Flaschen (Kapazität 30000 cm) aufgeladen. Dieser ist parallel geschaltet ein Kreis mit einer Funkenstrecke F (Kugeln von 10 cm Durchmesser und 26 mm Abstand) und einem dahinter geschalteten Eisenhaardraht D von 0,031 mm Durchmesser und 2 cm Länge. Die Drahtverbindungen sind möglichst kurz und aus dickem Kupferdraht. Die Batterie wird durch langsames Drehen der Influenzmaschine aufgeladen bis zum Überschlagpotential der Funkenstrecke, dabei zerspritzt der Draht mit blendend hellem Licht. Die Enden des Haardrahtes werden durch Blattfedern gegen zwei Metallkontakte gepreßt, die auf einem Schieferrahmen befestigt sind und als Stromzuführung dienen. Dadurch wird schnelles Neueinspannen eines Haardrahtes ermöglicht. Der Draht wird in Brennweite einer plankonvexen Linse aufgestellt, von der aus die parallelen Strahlen die Absorptionssubstanz passieren.

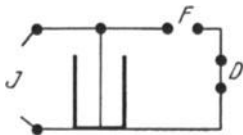


Abb. 22. Anordnung von W. GERLACH und E. KOCH zur Erzeugung intensiven Lichts für Spektralaufnahmen. J Influenzmaschine, F Funkenstrecke, D Eisenhaardraht, der bei Entladung der Leidener Flaschen-Batterie (30.000 cm Kapazität) mit hellem Licht zerspritzt

Die Enden des Haardrahtes werden durch Blattfedern gegen zwei Metallkontakte gepreßt, die auf einem Schieferrahmen befestigt sind und als Stromzuführung dienen. Dadurch wird schnelles Neueinspannen eines Haardrahtes ermöglicht. Der Draht wird in Brennweite einer plankonvexen Linse aufgestellt, von der aus die parallelen Strahlen die Absorptionssubstanz passieren.

Durch eine zweite Linse werden dann die Strahlen in der Spaltebene des Kollimatorrohres eines Spektrographen wieder vereinigt. Ein einmaliges Zer-

¹ In der Physikalisch-technischen Reichsanstalt Berlin-Charlottenburg, Marchstraße, werden eingesandte Platten mit Hilfe von Registrierphotometern photometriert.

² Chem. Ber. 55, 695 (1922).

stäuben des Haardrahtes genügt, um selbst bei großer Dispersion des Spektralapparates ein intensiv geschwärztes Spektrum zu erhalten. Die Intensität kann durch Vergrößerung der Funkenstrecke (höhere Spannung) gesteigert werden. Sie wächst ferner mit abnehmender Dicke des Drahtes (zunehmende Zerstäubungstemperatur). Die Vorteile dieser Methode sind: 1. daß in wenigen Minuten sich ein Dutzend Aufnahmen machen lassen und 2. daß die Intensität bei allen Aufnahmen immer die gleiche ist (sie ist nämlich allein durch Kapazität, Funkenstreckenlänge und Drahtdicke gegeben).

12. Lichtelektrische Methoden. Auf der Abhängigkeit des durch Belichtung von Metalloberflächen ausgelösten Photostromes von der Intensität der Strahlung beruhen die lichtelektrischen Photometer von ELSTER und GEITEL.¹ Die kleinste, noch direkt nachweisbare Strahlungsenergie ist für blaues Licht 3×10^{-9} Erg/cm²/sec und 2×10^{-7} Erg/cm²/sec für gelbrotes Licht. Abb. 23 zeigt eine Photozelle von ELSTER und GEITEL.² Sie besteht im wesentlichen aus einer Glaskugel, die innen bei *K* mit einem Alkalimetall verspiegelt ist. Dieser Metallspiegel ist nach außen durch den Platindraht *P* abgeleitet und bildet die eine Elektrode, die andere Elektrode *A* ist ein ringförmig gebogener Platindraht, der bei *D* durch das Glas geschmolzen ist. Die Schutzringe *R*₁ und *R*₂ sind aus Stanniol, das außen auf das Glas der Zelle geklebt ist. Sie sollen störende Ladungs- und Leitungserscheinungen durch die Glasflächen verhindern. Zu demselben Zweck ist auch im Innern der Zelle ein Schutzring *R*₃ angebracht, der bei *G* ebenso wie *R*₁ und *R*₂ geerdet werden kann.

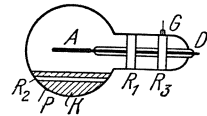


Abb. 23. Photozelle. *P* Zuleitung zum Alkalimetallspiegel *K*; *D* Zuleitung zur anderen Elektrode *A* aus Platin

Zur Photometrierung mittels Photozelle kommen vier Methoden in Betracht:

1. Man mißt mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers direkt die Photostrome. Diese Methode ist aber nur für relativ starke Ströme anwendbar.

2. Die empfindlichste Methode für sehr schwache Ströme besteht in der Messung der Aufladezeit eines Elektrometers kleiner Kapazität.

3. Man mißt mit einem Elektrometer den Spannungsabfall, den der Photostrom an den Enden eines sehr großen Widerstandes (Bronson, Xylolalkohol usw.) verursacht.

4. Man mißt die Kompensation des durch den Photostrom an einem sehr großen Widerstand (wie unter 3.) verursachten Spannungsabfalles durch ein Gegenpotential.

H. ROSENBERG³ untersuchte eingehend alle für das Photometrieren wesentlichen Punkte und arbeitete praktische Methoden aus.⁴

Der Nachteil bei der Messung von sehr schwachen Lichtintensitäten durch die Aufladung des Elektrometers besteht in der Empfindlichkeit gegen Kapazitätsänderungen, Wandladungen der Zelle usw. Besser ist es in diesem Falle, die von ROSENBERG⁵ angegebene Methode der Verstärkung der Photostrome mittels der in der drahtlosen Telegraphie üblichen Verstärkerröhren zu benutzen und die verstärkten Ströme direkt zu messen. ROSENBERG ermittelte die günstigsten Bedingungen für die Verstärkung schwacher photoelektrischer Ströme und untersuchte den Zusammenhang zwischen Intensität und verstärktem Photostrom.

¹ Phys. ZS. 12, 609 (1911); 13, 739 (1912); 14, 741 (1913).

² Zu beziehen von GÜNTHER und TEGETMEYER, Braunschweig.

³ ZS. f. Physik 7, 18 (1921).

⁴ Über verschiedene Schaltungsmöglichkeiten vergleiche die Originalarbeit.

⁵ Naturw. 9, 359 (1921); vgl. hierzu auch die Untersuchung von DU PREL, Ann. Phys. (4) 70, 199 (1923).

Seine Schaltung ist in Abb. 24 wiedergegeben. Die verstärkten Ströme werden durch Kompensierung gemessen. Als Verstärkerröhre wurde ein Niederfrequenzverstärker der Firma SEDDIG, Würzburg, als Zelle eine Rubidiumzelle von GÜNTHER und TEGETMEYER (Braunschweig) benutzt. Photozelle, Verstärkerröhre und ihre Verbindungen, sowie die Eisendrahtwiderstände W_2 waren zum Schutze gegen elektrostatische und thermische Störungen in geerdeten,

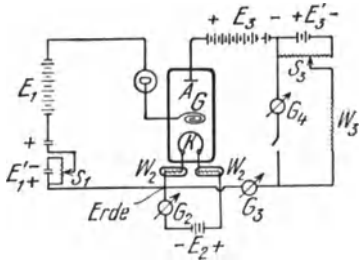


Abb. 24. Anordnung von H. ROSENBERG zur Verstärkung lichtelektrischer Ströme. Der Pt-Pol der Photozelle liegt am Gitter G der Verstärkerröhre, der Alkalipol an dem - Pol der Batterie E_1 , deren + Pol mit der Kathode der Verstärkerröhre verbunden ist. Die Aufladung des Platinpols steuert den Anodenstrom der Röhre, welcher bei G_3 gemessen werden kann

mit dickem Filz umkleideten Metallgehäusen untergebracht. Der Pt-Ring der Photozelle liegt am Gitter G des Verstärkerrohres, der Alkalipol der Zelle liegt am Minuspol der Batterie E_1 (Akkumulatoren). Mit Hilfe des Spannungsteilers S_1 und des Akkulators E_1' kann die beschleunigende Spannung beliebig variiert werden. Die Kathode K wird durch die Batterie E_2 unter Vorschaltung von zwei Eisendrahtwiderständen W_2 gespeist, die Heizstromstärke kann mit dem Galvanometer G_2 gemessen werden. Zwischen Anode A und K liegt die Anodenbatterie E_3 (Akkumulatoren), die von 40 bis 72 Volt variiert werden konnte. Das Galvanometer G_3 mißt den Anodenstrom. W_3 ist ein fester Widerstand von $100\,000\ \Omega$, der zusammen mit dem Spannungsteiler S_3 und der Batterie E_3' zur Kompensation dient. An Stelle von S_3 , W_3 und E_3' kann auch ein Widerstandskasten (veränderlicher Wider-

stand) von etwa $100\,000\ \Omega$ dienen. Mit dem Galvanometer G_4 kann man den „Brückenstrom“ messen. (Eine Empfindlichkeit von etwa 10^{-10} Amp. pro Millimeter reicht für die empfindlichen Messungen aus.)

Die Messung geht in folgender Weise vor sich. Einige Zeit vor der Messung wird der Heizstrom eingeschaltet und reguliert. Sodann läßt man das eine der zu vergleichenden Lichtbündel auf die Zelle fallen; dadurch wird dem Gitter ein negatives Potential erteilt und somit der Anodenstrom geschwächt. Mit Hilfe des Spannungsteilers S_3 wird der Anodenstrom so weit kompensiert, daß in der Brücke G_4 kein Strom fließt. (Es empfiehlt sich, das Galvanometer in einen Nebenschluß zu legen, bis annähernde Kompensation erreicht ist.) Ist der Heizdraht eingebraunt und der Anodenstrom konstant, so wird erforderlichenfalls die Kompensation verbessert. Nunmehr wird das zweite zu vergleichende Lichtbündel auf die Photozelle geleitet; dadurch wird die Kompensation gestört, und das Brückengalvanometer schlägt aus. Die eigentliche Messung geschieht jetzt so, daß man die Lichtintensität derart in meßbarer Weise variiert, bis wieder Kompensation eingetreten ist, am einfachsten, indem man die beiden Bündel durch zwei Nicols mit ablesbaren Teilkreisen gehen läßt. Die Drehungswinkel der beiden Nicols gegeneinander im Falle der Kompensierung des durch das erste bzw. zweite Lichtbündel erzeugten Photostromes seien α_1 und α_2 , dann ist das Verhältnis der beiden Lichtintensitäten $J_1/J_2 = \tan^2 \alpha_2 / \tan^2 \alpha_1$. Natürlich kann man auch, statt die Lichtintensitäten zu variieren, den Ausschlag des Galvanometers G_4 als Maß für die Stärke der Belichtung nehmen. ROSENBERG erzielte eine mehr als 600\,000fache Verstärkung des primären lichtelektrischen Stromes.

Sehr große Genauigkeit erreicht man mit der lichtelektrischen Methode von H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF.¹ Da vor allem bei hochbelasteten

¹ ZS. f. phys. Chem. 100, 212 (1922).

Photozellen die Stromstärke nicht proportional der Lichtintensität ist, weil Ermüdungs- und Erholungserscheinungen auftreten, wird die Photozelle nur als Nullinstrument gebraucht. Die Anordnung ist insbesondere bei Messungen im Ultraviolett und bei Verwendung inkonstanter Lichtquellen (z. B. Quarzlampen) von Wichtigkeit. Die Meßanordnung zeigt Abb. 25. Das Bild der Lichtquelle L wird von dem Quarzkondensator C auf den Eintrittsspalt des Monochromators M geworfen. Das aus dem Okularspalt austretende divergente Lichtbündel wird durch die Quarzplatte P geteilt, jedes Einzelbündel dann, durch eine Quarzlinse parallel gemacht, auf die Photozellen Z_1 und Z_2 geworfen.¹ Der direkte Strahl geht auf dem Wege von der Quarzplatte zur Zelle Z_1 durch den meßbar verschieblichen Graukeil G , den Sektor S , sowie das zur Aufnahme des Absorptionsgefäßes bestimmte Kästchen K . Der Platinpol der einen und der Alkalipol der anderen Zelle ist mit dem Faden des WULFSchen Einfadenelektrometers E verbunden. Die Zellen erhalten ihre Belastung von den Hochspannungsbatterien B_1 und B_2 von je zirka 200 Volt. Zwischen Zelle und Batterie befindet sich je ein Schutzwiderstand W_1 bzw. W_2 von etwa 10000Ω , die anderen Battereieenden sind über Widerstände (50000Ω) geerdet. Die Spannungen können von Element zu Element abgegriffen werden; ein an den letzten Pol der Batterie B_1 angeschlossener Akkumulator größerer Kapazität ist durch einen Schiebewiderstand W_3 (300Ω) kurzgeschlossen und ermöglicht so die Abnahme beliebig kleiner Spannungen. Die Elektrometerschneiden sind mit dem positiven bzw. negativen Endpol der Batterien über je einen Silitwiderstand (500000Ω) verbunden (in der Abb. 25 nicht gezeichnet).

Die stets unter Belastung liegenden Zellen werden durch zwei Stunden langes Bestrahlen vorermüdet. Zu Beginn der Messung wird der Keil auf die Stellung mit vollem Lichtdurchlaß geschoben und in das Kästchen K der Trog mit dem absorbierenden Stoff gesetzt. Hebt man die Erdung des Elektrometerfadens auf, so wird dieser im Sinne des stärkeren der beiden Photoströme aufgeladen und läuft aus der Skala. Man ändert jetzt die Belastung einer bzw. beiden Zellen so, daß Kompensation eintritt. Der Faden bleibt jetzt nach aufgehobener Erdung stehen, auch wenn die Intensität der Lichtquelle L merklich schwankt. Hierauf wird der leere Trog (bei Lösungen der Trog mit Lösungsmittel) in den Strahlengang gesetzt, der Sektor in Gang gebracht und der Ausschnitt solange verstellt, bis wieder kompensiert ist. Diese Kompensation kann auch mit einem Graukeil erfolgen. Diese Methode hat vor einer früher ausgearbeiteten, bei der nur eine Zelle benutzt wird,² den Vorteil, daß sie auch bei inkonstanten Lichtquellen genaue Messungen erlaubt.

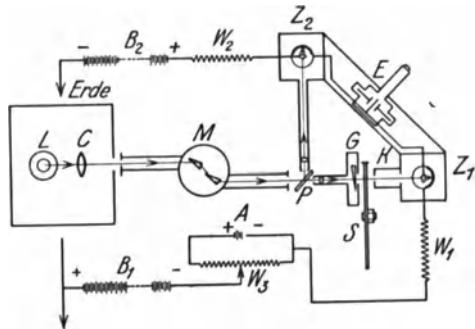


Abb. 25. Lichtelektrisches Photometer von H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF. Der Monochromator M erzeugt monochromatisches Licht, das bei P geteilt und z. T. auf die Photozelle Z_2 , z. T. nach Durchsetzen der in K befindlichen absorbierenden Substanz auf die Zelle Z_1 fällt. Durch Schwächung der Intensität mittels des rotierenden Sektors S oder des Graukeils G werden die auf Z_2 oder Z_1 fallenden Intensitäten gleich gemacht

¹ Im U. V. am besten Na-Zellen oder K-Zellen. Im sichtbaren Gebiet K-Zellen, siehe zum Beispiel H. GEITEL in ABDERHALDENS Handb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. II., Teil I, Berlin und Wien, 1921.

² v. HALBAN und GEIGEL, ZS. f. phys. Ch. 96, 214 (1920).

Eine nicht unbeträchtliche Fehlerquelle der lichtelektrischen Spektralphotometrie ist dadurch bedingt, daß die Empfindlichkeit der Alkalimetall-

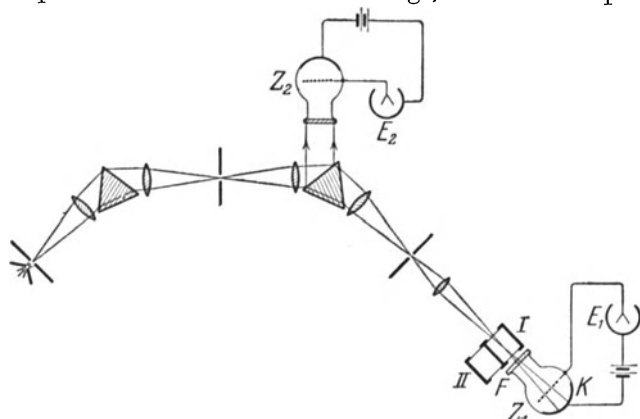


Abb. 26. Lichtelektrisches Spektralphotometer von R. POHL. Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung in Verbindung mit dem lichtelektrischen Photometer $Z_1 E_1$. Das Photometer $Z_2 E_2$ dient zur Ausschaltung von Schwankungen der Lichtquelle. I und II sind zwei Tröge mit Quarzfenstern zur Untersuchung von Lösungen. I enthält die Lösung, II das Lösungsmittel

benutzten Al-, Cd-, Cu- oder Mg-Funkens verursachten Schwierigkeiten der Absorptionsmessung hat R. POHL,¹ ähnlich wie v. HALBAN durch Anwendung eines zweiten lichtelektrischen Photometers eliminiert. Die in vielen Unter-

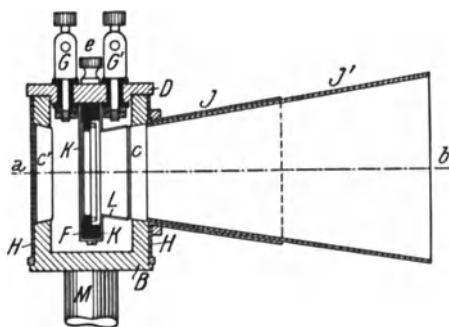


Abb. 27. Lineare Thermosäule mit aufgesetztem Konus J und J' . Auf den Rahmen F sind die Thermoelemente aufgespannt, deren bestrahlte Lötstellen in der Achse des als Gehäuse dienenden Messingzylinders B angeordnet sind. Die Schlitze c und c' sind durch Quarzplatten verschließbar. G und G' sind die Zuleitungsklemmen zum Galvanometer.

im Längsschnitt, Abb. 28 im Querschnitt. Der innere, mit Ruß geschwärmte Messingzylinder B mit Fuß A hat zwei Schlitze c und c' und ist durch den Deckel D verschlossen, der den Elfenbeinrahmen F mit den Thermoelementen

¹ Naturw. 15, 433 (1927), s. a. R. POHL, Nachr. d. Gesellsch. d. Wiss. Gött., Math.-Phys. Kl. 1926.

² Hergestellt von SPINDLER & HOYER, Mechanische und Optische Werkstätten, Göttingen. Ein ähnlicher Monochromator wird von P. J. KIPP & ZONEN, Delft (Holland), hergestellt.

suchungen von R. POHL bewährte Anordnung zeigt Abb. 26. Sie besteht aus einem Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung,² und dem lichtelektrischen Photometer $Z_1 E_1$. Das zweite Photometer $Z_2 E_2$ dient zur Kontrolle der Konstanz des einfallenden Funkenlichtes und erlaubt, dessen Schwankungen in Rechnung zu stellen. Dazu wird die unvermeidliche Reflexion des Lichtes an der Prismenfläche des zweiten Prismas benutzt.

13. Absorptionsmessungen mit Thermosäule und Bolometer. Die Thermosäule, zuerst von MELLONI (1835) zu exakten Messungen der Wärmestrahlung benutzt, wurde von H. RUBENS wesentlich verbessert. Sie besteht aus zwanzig hintereinander geschalteten Thermoelementen (Eisen-Konstantan). Abb. 27 zeigt sie

trägt. H ist ein poliertes Metallrohr, das leicht um B drehbar ist, und zwei um 90° voneinander entfernte Diaphragmen hat, von denen eins mit dem Konus J (in den nach Belieben ein zweiter J' eingesetzt werden kann) versehen ist. Der Durchmesser der Drähte ist 0,1 mm oder weniger. Die geradzahligten (Silber-) Lötstellen, zu kleinen Plättchen von 0,5 bis 0,8 mm Durchmesser ausgehämmert und berußt, liegen in der vertikalen Mittelebene des Rahmens; nur sie werden bestrahlt, alles andere Licht wird durch die Diaphragmen K und K' abgehalten. Der innere Widerstand der Säule beträgt bei dieser Konstruktion etwa 3,5 Ohm. Zur Messung muß ein empfindliches Galvanometer von etwa gleichem Widerstand benutzt werden. In Verbindung mit einem RUBENSSchen Panzergalvanometer von 5 Ohm Widerstand und 3600 mm Ausschlag auf eine 1 m entfernte Skala pro 10^{-6} Amp. ergibt eine Temperatursteigerung von $2,2 \times 10^{-6}$ Celsiusgrad noch einen Ausschlag von 1 Skalenteil. COBLENTZ und LEISS verbesserten das Instrument durch Verwendung noch dünnerer Drähte, LEBEDEV, REINKOBER und JOHANSEN durch Einbau der Thermosäule in ein Vakuum von 0,001 mm Hg auf das 4,5 fache bei Eisenkonstantan, 9,5 fache bei Eisen-Wismut-Elementen.

Das Maximum der Strahlungsempfindlichkeit einer Vakuumthermosäule erhält man, wenn

1. der Widerstand des Galvanometers gleich dem der Thermosäule ist;

2. die Radien der beiden Drähte jedes Thermoelementes so groß gewählt werden, daß das Verhältnis Wärmeableitung zu elektrischem Widerstand in beiden gleich groß ist, und

3. der Wärmeverlust durch Leitung gleich dem Wärmeverlust durch Strahlung ist. Unter Zugrundelegung dieser Bedingungen läßt sich nach JOHANSEN¹ das Optimum der Drahtdurchmesser r_1 und r_2 der beiden Drähte 1 und 2 berechnen. Sei O die geschwärzte Oberfläche der Lötstelle in cm^2 , l die Länge der Drähte in cm, a_1 und a_2 das Wärmeleitvermögen von 1 bzw. 2 in $\text{cal/cm}^2 \text{ sec Celsiusgrad}$, k_1 bzw. k_2 das elektrische Leitvermögen in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und A eine Konstante, für die man $1,5 \cdot 10^{-4}$ zu setzen hat, wenn die Vorderseite der Lötstelle schwarz, die Hinterseite blank ist. Dann gilt

$$r_1 = \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} \cdot A \cdot l}{a_1 + a_2 \sqrt{\frac{a_1 \cdot k_1}{a_2 \cdot k_2}}}} \quad \text{bzw.} \quad r_2 = \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} \cdot A \cdot l}{a_2 + a_1 \sqrt{\frac{a_2 \cdot k_2}{a_1 \cdot k_1}}}}$$

Die unter Beachtung dieser Richtlinien gebauten Thermosäulen sind so empfindlich, daß man statt eines Panzergalvanometers bequemere Drehspulengalvanometer zur Messung benutzen kann. Die Eichung geschieht mit der HEFNER-Lampe, indem man den Ausschlag des Galvanometers bei Bestrahlung der Thermosäule mißt. Wird die Thermosäule beim Gebrauch durch eine Quarzplatte geschützt, so muß die Schwächung der Strahlung durch sie gesondert bestimmt werden. Nach den Messungen von GERLACH² ist die von einer HEFNER-

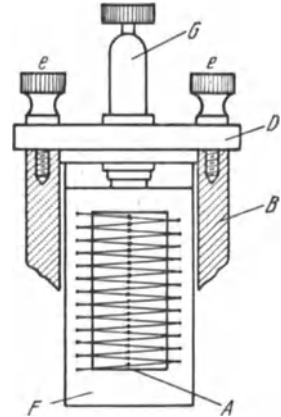


Abb. 28. Lineare Thermosäule. Auf den Rahmen F sind 24 Thermoelemente so aufgespannt, daß jede zweite Lötstelle in der Mitte des Rahmens liegt. Diese Lötstellen sind ausgehämmert und geschwärzt und dienen als Strahlungsempfänger

¹ Ann. d. Phys. (4), 33, 517 (1910).

² Phys. ZS. 14, 577 (1910).

Lampe in 1 m Abstand ausgesandte Strahlungsenergie pro Sekunde gleich $22,6 \cdot 10^{-6} \text{ g-cal}/(\text{cm}^2\text{sec})$.

Abb. 29 zeigt eine einfachere Ausführungsform der HEFNER-Lampe. Sie wird mit Amylacetat, das durch einen Docht der Flamme zugeführt wird, gespeist. Der Docht füllt den ganzen Innenraum eines Neusilberöhrchens *a* (Abb. 30) von 8 mm innerem, 8,3 mm äußerem Durchmesser und 25 mm freistehender

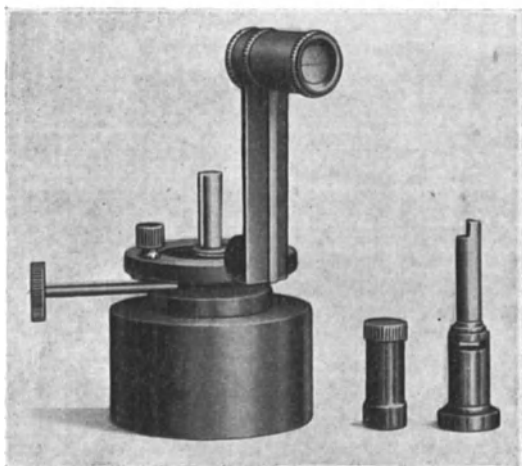


Abb. 29. HEFNER-Lampe

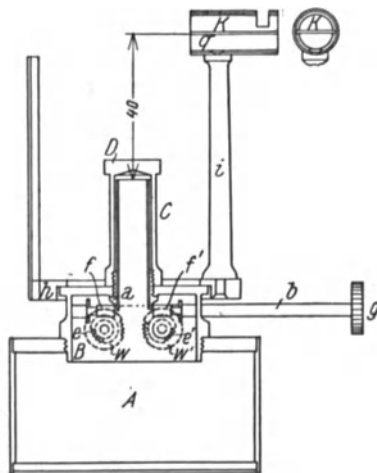


Abb. 30. HEFNER-Lampe

Länge aus. Die Flammenhöhe, die genau 40 mm betragen muß, kann man mit Hilfe einer auf der Säule *i* befestigten Camera obscura *K*, die in ihrer Mitte eine horizontale Marke hat, dauernd kontrollieren. Die Dochthöhe muß so reguliert werden, daß die Flammenspitze gerade bis zur Marke reicht. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt übernimmt Prüfungen der HEFNER-Lampen auf 1% Genauigkeit. Die Methoden zur Handhabung nach den Vorschriften der Reichsanstalt sind in der ZS. f. Instr. 13, 257 (1893) ausführlich angegeben. Den Einfluß des Barometerstandes *b*, des Partialdruckes des Wasserdampfes x und der Kohlensäure x_1 in der Atmosphäre stellte LIEBENTHAL¹ durch die Formel

$$J = 1,049 (1 - 0,0053 x) (1 - 0,00072 x_1) + 0,00011 (b - 760)$$

dar ($J =$ Lichtstärke in HK). In einer neueren Untersuchung von BOLTZMANN und BASCH² wurde der Einflußkoeffizient des Luftdruckes statt 0,00011 zu 0,0004 gefunden, in Übereinstimmung mit Messungen englischer Forscher. Die spektrale Energieverteilung der horizontalen HEFNER-Lampenstrahlung in 1 m Entfernung für das sichtbare Gebiet ist nach ÅNGSTRÖM³ in der folgenden Tabelle angegeben. Die Werte von $0,50 \mu$ an abwärts sind durch Extrapolation gewonnen.

Um Thermosäulen mit möglichst großer bestrahlter Fläche zu haben, kann man nach PASCHEN⁴ und GERLACH⁵ die Strahlung auf ein sehr dünnes, geschwärztes Metallblech leiten. Die durch die Absorption der Strahlung ver-

¹ ZS. f. Instr. 15, 157 (1895).

² ZS. f. techn. Phys. 4, 7 (1923).

³ Phys. ZS. 5, 456 (1904).

⁴ Ann. d. Phys. (4) 33, 736 (1910).

⁵ Ann. d. Phys. (4) 38, 1 (1912).

Tabelle 6

Spektrale Energieverteilung der horizontalen HEFNER-Lampenstrahlung in 1 m Entfernung

Wellenlänge in μ	Strahlung in cal/cm ² sec	Wellenlänge in μ	Strahlung in cal/cm ² sec
0,78	$23,6 \times 10^{-7}$	0,58	$3,23 \times 10^{-7}$
0,76	20,6	0,56	2,37
0,74	17,9	0,54	1,69
0,72	15,2	0,52	1,17
0,70	12,8	0,50	0,78
0,68	10,6	0,48	0,50
0,66	8,74	0,46	0,30
0,64	6,99	0,44	0,17
0,62	5,53	0,42	0,09
0,60	4,27	0,40	0,05

ursachte Erwärmung wird durch eine etwa $\frac{1}{2}$ mm hinter dem Strahlungsempfänger montierte Thermosäule gemessen. GERLACH benutzte eine Eisenkonstantansäule, die der Konstruktion von PASCHEN nachgebildet war. Da sich

eine ähnliche Thermosäule bei photochemischen Arbeiten¹ bewährt hat, sei sie im folgenden kurz beschrieben. Die einzelnen Thermolemente (bei GERLACH 0,1 mm dicker Fe-Draht, 0,08 mm dicker Konstantandraht, zu beziehen von W. C. HERAEUS, Hanau) sind hintereinander geschaltet, und zwar so, daß die Konstantandrahte (in Abb. 31 punktiert gezeichnet) so lang bemessen sind, daß die nicht bestrahlten, auf konstanter Temperatur gehaltenen Lötstellen in einer Reihe (links und rechts) liegen. Die mittleren Blechstreifen erhalten, sind gleichmäßig auf der vom Blechstreifen überdeckten Fläche angeordnet. (Diese Fläche war bei GERLACH etwa $0,3 \times 3$ qcm, bei der von G. KORNFELD benutzten Thermosäule 1×6 qcm groß.) Als Strahlungsempfänger eignet sich ein mit Platinmohr überzogener Manganinblechstreifen von etwa 2 mm Dicke wegen seines geringen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und weil Manganin geringe Thermokräfte gegen Kupfer gibt. Es müssen nämlich, da die Eichung dieser Thermosäule zweckmäßig auf elektrischem Wege erfolgt, an den in der

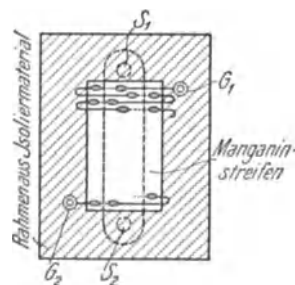


Abb. 31. Flachthermosäule. Die gestrichelte Linie gibt den Umriß des als Strahlungsempfänger dienenden Manganinblechstreifens an. Jede zweite Lötstelle der Thermosäule ist hinter dem Manganinblechstreifen angeordnet. Es sind nur die ersten und die letzten Thermolemente gezeichnet. G_1 und G_2 sind die Zuführungen zu den Thermolementen, S_1 und S_2 die Zuführungen zu dem Manganinblechstreifen

Abbildung gestrichelt gezeichneten Manganinblechstreifen bei S_1 und S_2 Kupferzuleitungen angelötet werden, mittels deren er in einen Eichstromkreis eingeschaltet werden kann. Zur Eichung schickt man einen mit einem Milliampèremeter gemessenen Strom von 1 Ampère durch den Streifen, dessen Widerstand w sei. Damit kennt man die ihm zugeführte, in Wärme verwandelte Energie $E = 0,24 \cdot I^2 \cdot w$ cal/sec. Den durch die Erwärmung hervorgerufenen Thermostrom mißt man mit dem an G_1 und G_2 angeschalteten Spiegelgalvanometer. Nachdem die Abhängigkeit der Ausschläge von den dem Meßstreifen

¹ G. KORNFELD, ZS. f. wiss. Phot. 21, 66 (1921).

mitgeteilten Energiebeträgen ermittelt ist, gibt der Ausschlag des Galvanometers direkt die absolute Größe der Energie einer Strahlung an, die auf den Strahlungsempfänger fällt.¹

Beim Bolometer wird die Widerstandsänderung, die ein dünner Draht oder Blechstreifen durch die bei der Bestrahlung entstehende Erwärmung erfährt, zur Energiemessung benutzt. Eine Platinfolie von wenigen μ Dicke,² nach Art des Streifens Abb. 32 geschnitten und mit Petroleumruß oder Platinschwarz überzogen, ist auf einem Rahmen aufgekittet. Die Widerstandsänderung wird mit der WHEATSTONEschen Brücke gemessen. Die durchschnittliche Empfindlichkeit guter Bolometer-Galvanometerkombinationen beträgt etwa $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad pro 1 mm Ausschlag bei einer Empfindlichkeit des Galvanometers von $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro 1 mm Ausschlag.³ LANGLEY⁴ und PASCHEN⁵ erreichten bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad Temperaturempfindlichkeit. Die WHEATSTONEsche Brücke arbeitet dann am besten, wenn die vier Brückenarme und das Galvanometer gleichen Widerstand haben. Um ein langes Wandern der Galvanometerskala durch das Fernrohr zu vermeiden, verursacht durch die ungleichmäßige Erwärmung der Bolometerarme, macht man zweckmäßig zwei benachbarte Brückenarme, eventuell auch alle vier, einander nicht nur in bezug auf den Widerstand, sondern auch bezüglich Oberfläche, Gestalt usw. gleich. Nur dann ist die Brückennullstellung für alle Stromstärken dieselbe. R. v. HELMHOLTZ verwandte vier Bolometer⁶ und bestrahlte gleichzeitig zuerst zwei diagonal gegenüberliegende Arme der Brückenordnung und dann ebenso die beiden anderen. Er erhielt so als Summe der beiden entgegengesetzten Ablenkungen einen viermal so großen Ausschlag wie bei Bestrahlung nur eines Armes. Gewöhnlich ordnet man zwei Bolometer so hintereinander an, daß die hinteren Platinstreifen in die Zwischenräume der vorderen fallen. Die Eichung des Bolometers geschieht entweder durch eine bekannte Strahlung (HEFNER-Lampe) oder indem das Bolometer durch eine bekannte elektrische Energie geheizt wird, also durch Erhöhung des Meßstromes.⁷ Die Widerstandsänderung des Bolometers bei Bestrahlung kann durch den Ausschlag des Galvanometers, der durch die Bestrahlung verursacht wird, gemessen werden oder auch dadurch, daß man die Widerstandsänderung kompensiert.

Den ersten Weg schlug E. WARBURG⁸ bei seinen Untersuchungen über den „Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen“ ein; seine bolometrische Anordnung ist in Abb. 33 skizziert. B' ist der Widerstand des bestrahlten, B'' der des unbestrahlten Armes. Jedes Bolometer besteht aus zwei Rahmenpaaren, die so hintereinander montiert sind, daß die Zwischenräume des einen von den Streifen des anderen gerade überdeckt werden. Je zwei in dieser Weise hintereinander geschaltete Rahmen bilden einen Bolometer-

¹ Thermosäulen können von den Firmen CARL ZEISS, Jena, KIPP & ZONEN, Delft in Holland, und Dr. R. HASE, Hannover [vgl. ZS. f. Physik 15, 52 (1923)] bezogen werden.

² Herstellung s. bei LUMMER und KURLBAUM, Wied. Ann. 46, 204 (1892).

³ S. Zusammenstellung bei COBLENTZ, Bull. Bur. of Standards, 4, 418 (1908).

⁴ Ann. of Astrophys. Obs. 16, 191 (1881).

⁵ Wied. Ann. 48, 272 (1893).

⁶ Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase, Berlin 1889.

⁷ KURLBAUM, Wied. Ann. 65, 746 (1898). A. PAALZOW und H. RUBENS, Wied. Ann. 37, 529 (1889). G. LEIMBACH, Diss. Göttingen 1909. Ann. d. Phys. (4) 33, 308 (1910).

⁸ E. WARBURG, Sitzungsber. Berl. Akad. 1914, 872.

zweig. Die Widerstände R' (100 Ohm) und r' (5000 bis 8000 Ohm) sind einander parallel geschaltet, durch Variation von r' kann der Brückenstrom auf Null gebracht werden. R'' ist ein Widerstand von 108,7 Ohm. Die Brücke besteht aus einem Panzergalvanometer G (10,6 Ohm) und einem vorgeschalteten veränderlichen Widerstand Z (0 bis 1200 Ohm), durch den die Galvanometerempfindlichkeit geändert wird. Die ganze Anordnung wird von einem Akkumulator gespeist. Durch Änderungen seiner EMK und durch die mit der Temperatur sich ändernde Gleichgewichtslage des stromlosen Galvanometers ändert sich die Empfindlichkeit der bolometrischen Anordnung, die durch $x = d\xi/dB'$ definiert ist. ξ ist der durch den Galvanometerzweig fließende Strom, dB' die Änderung von B' . Es muß also die bei einer gewissen Empfindlichkeit x_1 vorgenommene Eichung auf eine beliebige andere Empfindlichkeit x_2 reduziert werden können. Dies geschieht, indem man die durch Zuschalten von 0,1 Ohm in den Zweig R'' entstehende Galvanometerablenkung s (bei einem bestimmten Widerstand des Brückenweiges) der Empfindlichkeit proportional setzt. Ist s_0 dieser Ausschlag bei der Eichung mit der HEFNER-Lampe, s_1 beim photochemischen Versuch, a_i der bei der Empfindlichkeit s_1 durch die Bestrahlung hervorgebrachte Ausschlag und a_{s_0} der bei der Eichung von der HEFNER-Lampe verursachte Ausschlag, so fällt auf das Bolometer während des Versuches pro Sekunde die Strahlungsenergie

$$E = E_0 \cdot \frac{a_i \cdot s_0}{a_{s_0} \cdot s} [g \text{ cal}],$$

wenn E_0 die in der Sekunde bei der Eichung auf das Bolometer fallende Strahlungsenergie in g-cal ist ($E_0 = 22,6 \times 10^{-6}$ g-cal/qcm/sec in einer Entfernung von 1 m von der HEFNER-Lampe).¹

Anstatt die Galvanometerausschläge direkt als Maß der auf das Bolometer fallenden Strahlungsenergie zu nehmen, kann man auch, wie O. WARBURG und NEGELEIN,² den Ausschlag durch einen gemessenen Widerstand kompensieren und damit den Brückenstrom ξ auf Null bringen. Abb. 34 zeigt die Anordnung von O. WARBURG und NEGELEIN.³ R ist ein Widerstand, durch den die Empfindlichkeit des Galvanometers variiert wird, G ein Galvanometer, K der Kompensationswiderstand. Befindet sich die HEFNER-Lampe bei der Eichung in 1 m Entfernung von der Blendenöffnung des Bolometers und werden g qcm der Streifen bestrahlt, so fällt pro Sekunde die Strahlungsenergie $g \cdot 22,6 \times 10^{-6}$ cal auf das Bolometer.⁴ Müssen W Ohm in den Kompensationskreis gelegt werden, um bei verdunkeltem Bolometer das Galvanometer auf Null zu bringen, und sind ω Ohm zur Kompensation des Ausschlages bei Bestrahlung erforderlich, so ist die Strahlungsenergie

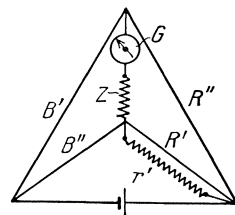


Abb. 33. Bolometrische Anordnung von E. WARBURG. B' bestrahltes, B'' unbestrahtes Bolometer. R' und R'' bekannte Widerstände

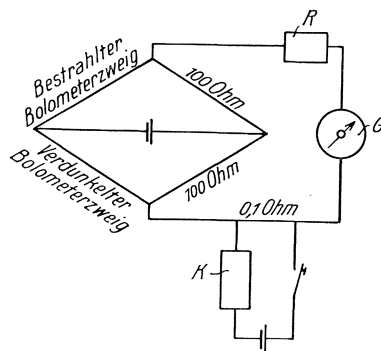


Abb. 34. Bolometeranordnung von O. WARBURG. Der Brückenstrom wird durch Änderung des Widerstandes K in einem Kompensationskreis auf Null gebracht

¹ W. GERLACH, Phys. Zeitschr. 14, 577 (1913).

² ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1922).

³ Von E. WARBURG, HUPKA und MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) 40, 609 (1913) angegeben.

⁴ W. GERLACH, l. c.

$$E = \frac{W}{\omega} \cdot g \cdot 22,6 \times 10^{-6} \text{ cal/sec.}$$

Diese Formel gilt aber nur, wenn die Zimmertemperatur und die Spannung der Akkumulatoren bei Versuch und Eichung dieselben sind. Ist dagegen

t	die	Zimmertemperatur	bei	der	Eichung,
t'	„	„	„	beim	Versuch,
V_B	„	Spannung	des	Brückenakkumulators	bei
V_B'	„	„	„	„	beim
V_K	„	„	„	Kompensationsakkumulators	bei
V_K'	„	„	„	„	beim

so ist

$$E = \frac{W}{\omega \left(1 + 0.01 \frac{t-t'}{3} \right)} \cdot \frac{V_K'}{V_K} \cdot \frac{V_B}{V_B'}$$

Wenn das Bolometer durch eine Quarzplatte verschlossen ist, so muß diese während der Eichung entfernt werden. Wird das Quarzfenster bei den Versuchsmessungen wieder eingesetzt, so ist die Messung von E zu korrigieren, indem man die Reflexion an der Grenzfläche Quarz-Luft und eventuell die Absorption im Quarzfenster bestimmt.

III. Chemische Wirkungen des Lichtes vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie

14. Die Wirkung stehender Wellen. Die BOHRsche Theorie der Lichtabsorption hat sich bei der Deutung vieler photochemischer Vorgänge, wie in Kapitel IV ausgeführt werden wird, hervorragend bewährt. Aber bei der Erklärung einer Gruppe photochemischer Erscheinungen mußte sie notwendig versagen, bei jenen Vorgängen nämlich, bei denen die Erscheinung der Interferenz des Lichtes eine Rolle spielt, also allen jenen Phänomenen, welche die klassische Theorie durch die Wellennatur des Lichtes erklärte. Die Äußerung der Wellennatur bei photochemischen Vorgängen erkannte zuerst ZENKER,¹ der mit Hilfe der Undulationstheorie die BECQUERELSche Farbenphotographie erklärte. BECQUEREL hatte, auf den auch von GOETHE in seiner Farbenlehre erwähnten Versuchen von SEEBECK mit Chlorsilberpulver fußend, farbige Photographien des Spektrums hergestellt, indem er eine metallische Silberplatte mit einer dünnen Silberchloridschicht überzog und darauf ein Spektrum entwarf. Er erhielt schöne Reproduktionen des Spektrums, die nur daran litten, daß sie vergänglich waren, weil er kein Fixiermittel fand. Eine Deutung der Farbwiedergabe gelang ZENKER. Nach ihm wird der Lichtstrahl, der in die Silberchloridschicht eindringt, von dem Silberspiegel wieder zurückgeworfen. Auf diese Weise werden in der Schicht stehende Wellen erzeugt. Nimmt man an, daß die größte chemische Wirkung in den Bäuchen der Wellen stattfindet, so müssen im monochromatischen Licht Lamellen aus den Zersetzungsprodukten entstehen, die voneinander den Abstand einer halben Wellenlänge haben. Die Richtigkeit der ZENKERSchen Theorie konnte O. WIENER² experimentell beweisen. Um die Orte der Knoten deutlich getrennt von denen der Bäuche nachweisen zu können, brachte WIENER ein nur $1/30$ Lichtwellenlänge dickes, auf Glas aufliegendes Chlorsilberkollodiumhäutchen so vor eine gute Metallspiegel-

¹ W. ZENKER, Lehrbuch der Photochromie. Berlin 1868.

² Wied. Ann. d. Phys. 40, 203 (1890).

fläche, daß es mit ihr einen sehr kleinen Winkel bildete und belichtete es mit intensivem Licht. Die lichtempfindliche Schicht durchschnitt also die Ebene der Bäuche und Knoten in einem System äquidistanter Geraden, die um so größeren Abstand voneinander hatten, je kleiner der Winkel zwischen Spiegel und Kollodiumhäutchen war. Nach der photographischen Entwicklung zeigte das Häutchen tatsächlich dieses System von Geraden.¹ Dieses Ergebnis ist in doppelter Hinsicht von Interesse: Es zeigt nicht nur, daß eine photochemische Wirkung auch noch in so dünnen Schichten möglich ist, sondern auch, daß für die chemische Wirkung entweder nur der magnetische oder nur der elektrische Vektor maßgebend ist. Die Knoten und Bäuche des elektrischen und magnetischen Vektors liegen nämlich gerade abwechselnd, die Knoten des einen liegen auf den Bäuchen des anderen Vektors. Wären also beide Vektoren wirksam, so hätte WIENER auf photochemischem Wege überhaupt keine stehenden Wellen nachweisen können. Nun lehrt aber die elektromagnetische Lichttheorie, daß bei der Reflexion an einem ebenen Spiegel der elektrische Vektor im Spiegel

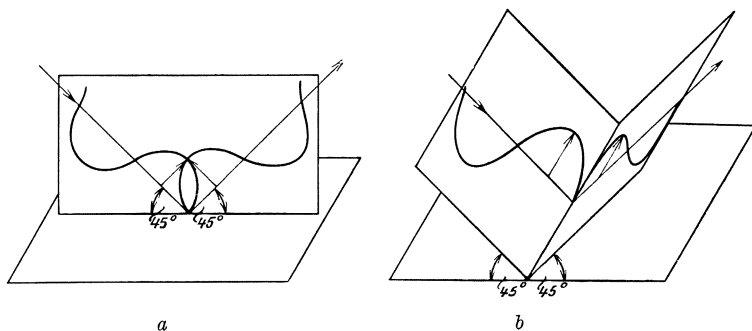


Abb. 35. Reflexion einer elektromagnetischen Welle, deren elektrischer Vektor in der Einfallsebene — Fall *a* — und senkrecht zur Einfallsebene — Fall *b* — liegt. Im Falle *a* entstehen keine Knoten und Bäuche wie im Falle *b*

selbst einen Knoten, der magnetische dagegen einen Wellenbauch hat. Andererseits fand WIENER bei Reflexion an Glas und Metall am Spiegel ein Minimum photochemischer Wirkung. Man erhält also das interessante Ergebnis, daß der elektrische Vektor die photochemische Wirkung hervorruft. Noch deutlicher beweist dies ein anderer Versuch von WIENER. Als er mit Licht, das unter 45° auf den Spiegel auffiel, die Bildung stehender Wellen untersuchte, erhielt er sie dann besonders deutlich, wenn die Polarisationssebene (des magnetischen Vektors) in der Einfallsebene des Spiegels lag. Dagegen verschwand die Wirkung vollkommen, wenn die Polarisationssebene (des magnetischen Vektors) des einfallenden Lichtes senkrecht zur Einfallsebene stand. Daraus muß man schließen, daß der die photochemische Wirkung hervorruftende Vektor der senkrecht zur Polarisationssebene (des magnetischen Vektors) liegende ist, denn stehende Wellen können sich nur dann bilden, wenn die Lichtvektoren der auffallenden und reflektierten Welle einander parallel sind; sind sie senkrecht zueinander, so kann keine Interferenz eintreten (vgl. Abb. 35).

Praktisch hat LIPPMANN die stehenden Wellen dazu benutzt, farbige Photographien herzustellen. Als lichtempfindliche Schicht benutzte er eine durch-

¹ P. DRUDE und W. NERNST (Wied. Ann. 45, 460 (1892) haben eine ähnliche Interferenzerscheinung auch bei der Fluoreszenzwirkung in einer dünnen Gelatine-schicht, der Fluoreszein zugesetzt war, nachgewiesen. Die Schicht leuchtete in äquidistanten grünen Streifen.

sichtige und kornlose jod- und bromsilberhaltige Kollodiumalbuminschicht, die er auf Quecksilber legte, das den Spiegel bildete. Entwirft man auf der Platte ein Spektrum, so erblickt man nach dem Entwickeln und Fixieren der photographischen Platte annähernd wieder die Spektralfarben. In der photographischen Schicht werden an den Stellen, an denen sie mit der Wellenlänge λ (Wellenlänge in der Schicht) belichtet wurde, in Abständen von $\frac{1}{2}\lambda$ Silberschichten ausgeschieden. Betrachtet man diese Schichten im weißen Licht, so werden die Lichtwellen an jeder Silberschicht mit einer gewissen Intensität reflektiert. Die Reflexionen ergeben aber nur für jene Wellen übereinstimmende Phase und daher maximale Verstärkung, deren Wellenlänge gleich λ , $\lambda/2$ oder $\lambda/3$ usw. ist. Daher erscheint eine grünbelichtete Stelle im weißen Licht wesentlich grün, die Wellenlängen $\lambda/2$ und $\lambda/3$ liegen im unsichtbaren Ultraviolett, dagegen kann eine mit Ultrarot belichtete Stelle (sofern die Platte für Ultrarot sensibilisiert war) violett erscheinen, weil eine Welle mit der halben Wellenlänge des kurzwelligen Ultrarot zum violetten Spektralbereich gehört.¹

Haucht man eine solche Photographie an, so quillt die Schicht auf. Die reflektierenden Ebenen bekommen größere Abstände und infolgedessen verschiebt sich die Farbe nach dem roten Ende. Betrachtet man die Platte unter schiefer Einfallswinkel, so verschieben sich die Farben nach dem violetten Ende, weil die Phasendifferenz Δ zweier an zwei Flächen reflektierten Strahlen dem Kosinus des Winkels zwischen dem Strahl und der Normalen der Lamellenebene proportional ist. Bei schiefen Betrachtungswinkeln wird daher Δ kleiner. Da der Brechungsindex der Plattenschicht aber ziemlich groß ist (etwa 1,5), die einfallenden Strahlen daher auch bei fast streifendem Eintritt noch stark nach innen gebrochen werden, ist die Verschiebung der Farben nach dem Violett geringer als im ähnlichen Falle der NEWTONSchen Ringe.

Statt der lichtempfindlichen Silberhaloidschicht hat man auch mit Erfolg versucht, Chromgelatineplatten zu verwenden. Durch die Wirkung der stehenden Wellen bilden sich Lamellen, die sich dadurch auszeichnen, daß sie weniger quellbar sind als die Zwischenschichten.

Der von O. WIENER erbrachte Nachweis, daß nur der elektrische Vektor photochemisch wirksam ist, läßt vermuten, daß unter geeigneten Bedingungen Licht verschiedenen Polarisationszustandes oder verschiedener Polarisationsrichtung besondere photochemische Wirkungen hervorbringen muß. Diese Bedingungen würden z. B. bei pleochroitischen, photochemisch empfindlichen Kristallen erfüllt sein, da bei diesen die Absorption für verschieden polarisiertes Licht in verschiedenen Kristallrichtungen verschieden und die absorbierenden Moleküle nicht frei beweglich sind. Tatsächlich machte WEIGERT derartige Beobachtungen an pleochroitischen Kristallen im Anschluß an frühere Untersuchungen von MARCKWALD, STOBBE, PADOA u. a. W. MARCKWALD² beobachtete zuerst Erscheinungen, die man als Phototropie bezeichnet: Eine Reihe von organischen Verbindungen erleiden durch Belichten Farbänderungen, die im Dunkeln, besonders beim Erwärmen, wieder zurückgehen. MARCKWALD erkannte, daß die Farbänderungen auf den kristallisierten Zustand beschränkt sind, also in Lösungen oder Schmelzen ausbleiben. H. STOBBE³ entdeckte, daß die Rückverwandlung durch diejenigen Wellenlängen beschleunigt wird, die von dem verfärbten Kristall absorbiert werden. Man kann also zwei Spektralgebiete unterscheiden: das erregende und das aufhellende. Phototropieerscheinungen

¹ K. FÖRSTERLING, Zur Theorie der LIPPMANNschen Farbenphotographie. Phys. ZS. 14, 265, 1913; 15, 225 und 940, 1914.

² ZS. f. phys. Chem. 30, 143 (1899).

³ Lieb. Ann. 359, 1, 1908; Handw. d. Naturw., Artikel „Phototropie“.

zeigen z. B. das gelbe Chlorhydrat des Chinochinolins, das im Licht grün gefärbt wird, und das farblose β -Tetrachlor- α -Ketonaphthalin, das im Licht rotviolett wird. Andere Beispiele sind das Salicylidennaphthylamin, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7$, mehrere Fulgide, Stilbenderivate usw.

WEIGERT untersuchte eingehender das feste β -Tetrachlor- α -Ketonaphthalin und stellte fest, daß der rhombische bipyramidale Kristall (Abb. 36) pleochroitisch ist: Photographiert man das Absorptionsspektrum des unerregten Kristalles mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor in der Richtung der c -Achse des Kristalles schwingt, so erhält man zwei deutliche Absorptionsbanden, deren Maxima bei etwa $395 \mu\mu$ und $375 \mu\mu$ liegen. Abb. 37 zeigt die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge. Liegt dagegen der elektrische Vektor senkrecht zur c -Achse, so erhält man im unerregten Zustand eine von $420 \mu\mu$ an steil ansteigende, nach kurzen Wellen sich erstreckende Absorptionsbande, die viel stärker ist, als die erwähnten Banden bei $395 \mu\mu$ und $375 \mu\mu$. Die Erregung (Verfärbung) des Kristalles findet nur im kurzwelligen Spektralgebiet statt, und zwar ist sie, wenn der elektrische Vektor parallel c liegt, trotz schwächerer Absorption stärker als wenn der elektrische Vektor des erregenden Lichtes senkrecht zu c schwingt. Durch die Erregung ändert sich die Absorption für parallel c (elektrischer Vektor) polarisiertes Licht nicht, wohl aber für das senkrecht dazu schwingende: Es tritt eine Absorptionsbande im Gelbgrünen auf (Abb. 38). Die von selbst eintretende Aufhellung des verfärbten Kristalls kann durch Erwärmung oder Bestrahlung mit gelbgrünem

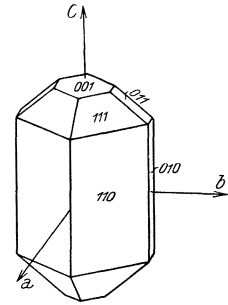


Abb. 36. Kristall von β -Tetrachlor- α -Ketonaphthalin

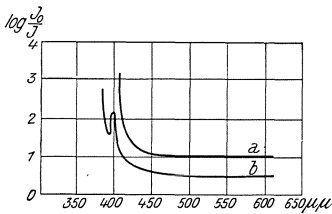


Abb. 37. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge bei einem Kristall von β -Tetrachlor- α -Ketonaphthalin. Unerregter Kristall. Kurve a Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\perp c$ Achse schwingt, Kurve b Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\parallel c$ schwingt

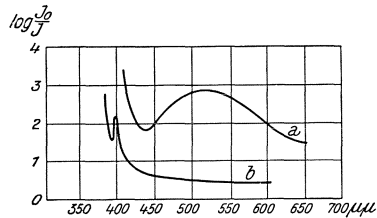
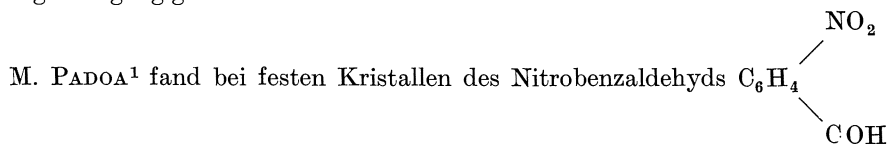


Abb. 38. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge bei einem Kristall von β -Tetrachlor- α -Ketonaphthalin. Erregter Kristall. Kurve a Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\perp c$ Achse schwingt, Kurve b Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\parallel c$ schwingt

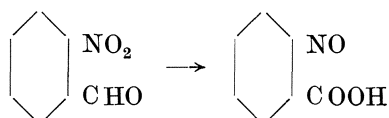
Licht erreicht werden, wirksam ist aber in Übereinstimmung mit dem GROTHUS-DRAPERSCHEN Gesetz nur dasjenige Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht zu c schwingt. Das Achsenverhältnis des Kristalles bleibt auch bei sehr starker Erregung praktisch konstant und die LAUE-Diagramme ergeben keinen Unterschied zwischen erregtem und unerregtem Zustand. In Lösungen tritt die Photo- tropie nicht auf.

WEIGERT erklärte seine Versuche durch Atomverschiebungen innerhalb des Moleküls, welche durch die Strahlungsabsorption bewirkt werden. Die Verschiebungen sollen durch Beeinflussung der benachbarten Moleküle das Auf-

treten einer neuen, vorher nicht vorhandenen Absorptionsbande zur Folge haben. Wird dann bei der Aufhellung Licht absorbiert, das in den Bereich dieser neuen Absorptionsbanden fällt, so finden wieder Verschiebungen statt, welche die Verfärbung rückgängig machen.



eine ähnliche Wirkung des polarisierten Lichtes. Bei Belichtung wandeln sich diese Kristalle in o-Nitrosobenzoessäure um:



Diese Reaktion wurde von G. CIAMICIAN und P. SILBER² entdeckt und später von A. KAILAN sowie WEIGERT und seinen Schülern näher untersucht. Nach PADOA ist die Geschwindigkeit der Umwandlung je nach der Orientierung des Kristalles zur Polarisationssebene des wirksamen Lichtes verschieden. Man kann mit WEIGERT³ annehmen, daß die Reaktion nur bei einer solchen Lage des Kristalles eintritt, bei der z. B. die Richtung der Moleküle so ist, daß der elektrische Vektor des wirksamen Lichtes eine Komponente senkrecht zur Verbindungslinie der C- und O-Kerne der Carbonylgruppe hat.⁴

Die schon erwähnte von SEEBECK beobachtete Farbanpassung vorbelichteten Halogensilberpulvers war der Ausgangspunkt der Untersuchungen von BECQUEREL, ZENKER und WIENER. So befruchtend auch der ZENKERSche Gedanke war, die BECQUERELschen auf spiegelnder Unterlage hergestellten Farbenphotographien durch die Wirkung stehender Wellen zu erklären, so unterliegt es doch keinem Zweifel, daß ZENKERS Erklärung die SEEBECKschen Farbenphotographien nicht umfaßt. Die von CAREY LEA zuerst gründlich untersuchten, vorbelichteten Halogensilberschichten, von ihm Photohaloide genannt, müssen als kolloide Gebilde, feste Sole, bezeichnet werden. Das Dispersionsmittel ist das Silberhaloid, die disperse Phase fein verteiltes Silber. Dies läßt sich z. B. dadurch beweisen, daß man ein Gemisch von Silbersol mit Chlorsilbersol koaguliert. Man erhält dann einen Körper, der dieselben Eigenschaften wie die Photohaloide besitzt. Ähnliche feste Sole, also kolloide Verteilungen eines Metalls in einem seiner Metallsalze, sind durch die Untersuchungen von R. LORENZ und W. EIFEL bekannt geworden, die sogenannten Pyrosole. WEIGERT⁵ entdeckte, daß die Photohaloide, besonders das Photochlorid, nicht nur wie schon länger bekannt, sich der Farbe des Lichtes anpassen, mit dem man sie beleuchtet, sondern, daß dem Photochlorid auch die Polarisationsrichtung des erregenden Lichtes eingepreßt werden kann. Die Versuche wurden in fol-

¹ R. Acad. dei Linc. (5), 28, 372 (1919).

² Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 35, 2040 (1901).

³ F. WEIGERT und L. BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120, 24 (1926).

⁴ Über eine Anwendung dieser Vorstellung auf die Deutung der Umwandlungsgeschwindigkeit im gelösten Zustand s. F. WEIGERT und L. BRODMANN, l. c.; vgl. auch S. 74.

⁵ F. WEIGERT, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 21, 479, 615, 623 (1919); ZS. f. Phys. 2, 1 (1920); 3, 347 (1920); 5, 410 (1921); Ann. d. Phys. (4) 63, 681 (1920); Koll.-ZS. 28, 115 (1921); F. WEIGERT und H. POHLE *ibid.* 28, 153 (1921).

gender Weise angestellt. Glasplatten, die mit einer dünnen Schicht einer Emulsion von Silberchlorid in Gelatine überzogen waren, wurden getrocknet und dann durch Belichten bläulichrotes Photohaloid erzeugt. Belichtet man dann eine solche Platte mit polarisiertem, gefärbtem, z. B. rotem Licht, so entsteht an der belichteten Stelle ein roter Fleck. Bei Betrachtung mit einem analysierendem Nikol erscheint der Fleck am hellsten, wenn die Schwingungsrichtung des Lichts, das durch den Nikol hindurchgeht, mit der Schwingungsrichtung des „erregenden“ Lichtes übereinstimmt, das den Fleck erzeugt hat. Liegt die Schwingungsrichtung des Nikols senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes, so erscheint der Fleck am dunkelsten, die belichtete Stelle ist also dichroitisch, d. h. sie absorbiert Licht verschiedener Polarisationsrichtung verschieden stark. Untersuchung zwischen gekreuzten Nikols zeigt, daß der Fleck doppelbrechend geworden ist, und zwar liegen die Auslöschungsrichtungen in den Schnittlinien, welche die Schwingungsebene des elektrischen und des magnetischen Vektors der erregenden, polarisierten Strahlung mit der Ebene der lichtempfindlichen Schicht bilden. Diese beiden ausgezeichneten Richtungen bezeichnet WEIGERT als die *e*- und die *m*-Richtung. Die verschiedene Änderung der Absorption in der *e*- und der *m*-Richtung, d. h. der Dichroismus, ist besonders leicht zu beobachten. Abb. 39 soll dies verdeutlichen. Auf eine Photochloridschicht ließ man durch vier kreisförmige Blenden rotes Licht einwirken, und zwar durch die linke Hälfte der ersten Blende horizontal polarisiertes rotes Licht (Fleck 1).

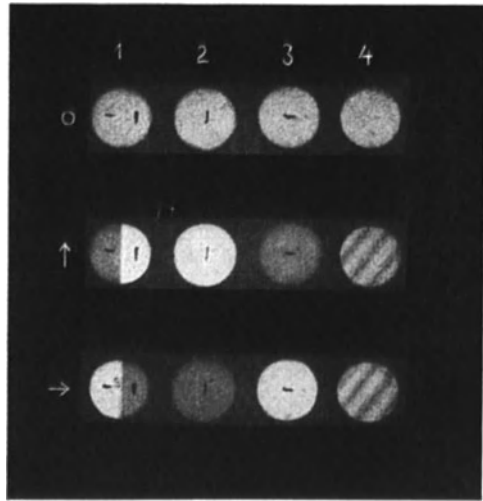


Abb. 39. Erscheinungen von Dichroismus

Der Fleck 2 wurde durch vertikal, der Fleck 3 durch horizontal polarisiertes Licht erzeugt, Fleck 4 durch vertikal polarisiertes Licht, das einen Quarzkeil in Diagonalstellung passiert hatte. Dann wurden die vier Flecke auf eine photographische Platte kopiert, zuerst mit natürlichem Licht — obere Reihe der Abb. 39, bezeichnet mit *o* — dann mit vertikal polarisiertem Licht — zweite Reihe, bezeichnet mit \uparrow —, dann mit horizontal polarisiertem Licht — dritte Reihe, bezeichnet mit \rightarrow . Die Betrachtung der Abb. 39 lehrt, daß jeder Fleck am hellsten erscheint, wenn die Polarisationsrichtungen von erregendem und „analysierendem“ Licht zusammenfallen. Man kann also die Polarisationsrichtung des Lichtes direkt photographisch festlegen. Man nennt diese Erscheinung Photodichroismus. Sie tritt nicht nur bei den Photohaloiden auf. Löst man z. B. Farbstoffe, wie Malachitgrün, Fuchsin, Methylenblau, Pinachrom in einem Kollodium-Gel auf, so erhält man Schichten, die sich besonders bei kleinen Farbstoffkonzentrationen ganz ähnlich wie die Photochloridschichten verhalten.

Im folgenden sollen nur die hauptsächlichsten Eigenschaften des Photodichroismus dargestellt werden. Licht jeder Wellenlänge wirkt photodichroitisch. Jedoch ist die Wirkung am stärksten, wenn das erregende Licht rot, am schwächsten, wenn es violett ist. Bemerkenswert sind die Unterschiede, die man bei Betrachtung eines z. B. rot erregten Fleckes mit Licht verschieden gefärbten

polarisierten Lichtes erhält. Erscheint der Fleck heller, wenn das durch den analysierenden Nikol gehende Licht dieselbe Schwingungsrichtung hat, wie das erregende Licht, so soll der Photodichroismus als normal oder positiv bezeichnet werden; dann wird die Lichtschwingung in der e -Richtung stärker durchgelassen als in der m -Richtung. Verhält sich der Photodichroismus umgekehrt, wird also in der e -Richtung das analysierte Licht stärker absorbiert als in der m -Richtung, so spricht man von negativem Dichroismus. Hat das Erregungslicht dieselbe Farbe wie das analysierende Licht, so ist, wenigstens bei nicht zu

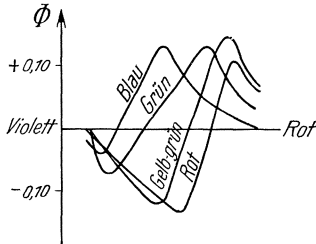


Abb. 40. Abhängigkeit des Photodichroismus von der Wellenlänge des analysierenden Lichtes

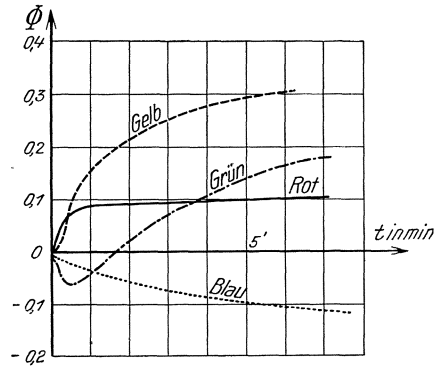


Abb. 41. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit rotem Licht

langen Erregungszeiten, der Photodichroismus stets positiv. Abb. 40 gibt die Abhängigkeit des Photodichroismus (Ordinate) von der Wellenlänge des analysierenden Lichtes (Abszisse) bei kurzer Erregung wieder. Die Bezeichnungen an den Kurven — blau-grün-gelbgrün-rot — geben die Farben des erregenden Lichtes an. Der Photodichroismus ist aber nicht nur für verschiedene Wellenlängen des analysierenden Lichtes sehr verschieden, sondern ändert sich auch

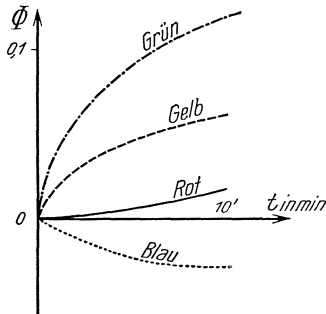


Abb. 42. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit grünem Licht

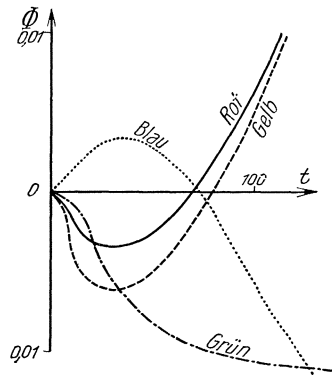


Abb. 43. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit blauem Licht

stark mit der Zeitdauer der Einwirkung des erregenden Lichtes. Die Abb. 41, 42 und 43 sollen die zum Teil recht komplizierten Verhältnisse anschaulich machen. Als Abszisse ist immer die Zeitdauer t der Erregung, als Ordinate der Photodichroismus eingetragen. Abb. 41 bezieht sich auf die Erregung mit rotem, Abb. 42 mit grünem, Abb. 43 mit blauem Licht. Die in jeder Abbildung eingetragenen Kurven rot, gelb, grün, blau geben den Verlauf des Dichroismus für verschiedene Farben

des analysierenden Lichtes in Abhängigkeit von der Erregungszeit wieder. Ähnliches Verhalten zeigen die farbstoffhaltigen Kollodiumgele.

Sehr verwickelt ist auch die Abhängigkeit der durch die Erregung erzeugten Photodoppelbrechung von der Zeitdauer der Erregung. Die erregte Schicht ist stets optisch einachsig. Die Richtung der Achse wird durch die Lage des erregenden elektrischen Vektors bestimmt: Sie liegt stets in der Schwingungsrichtung des erregenden elektrischen Vektors. Der Charakter der Doppelbrechung ist je nach Erregungsfarbe und Wellenlänge des analysierenden Lichtes verschieden, er kann sowohl positiv als auch negativ sein. Bei seitlich einfallender polarisierter Strahlung wirkt die Schicht nur dann doppelbrechend, wenn der elektrische Vektor eine Komponente in der Schichtebene hat. Steht der elektrische Vektor senkrecht zur Schichtebene, so treten zwar die Farbenanpassungen ein, aber die Schicht bleibt isotrop. Fällt natürliches Licht seitlich oder streifend auf die Photochloridschicht, so wird auch dann die Schicht doppelbrechend, und zwar steht die optische Achse senkrecht zur Einfallsebene. Das hat seinen Grund darin, daß die Projektionen des ungeordnet in der natürlichen Strahlung schwingenden elektrischen Vektors bei seitlichem Einfall in die Schichtebene eine Ellipse bilden, deren große Achse senkrecht zur Einfallsebene steht.

Es ist nicht einfach, diese verwickelten Erscheinungen zu erklären. Nach WEIGERTS Ansicht sind die Silberteilechen im Chlorsilber der Photochloridschicht mit veränderlicher „optischer Packungsdichte“ verteilt. Dabei ist die optische Packungsdichte durch das Volumen des Metalles in der Volumeinheit des Photochlorids gekennzeichnet. Der Begriff der Packungsdichte soll alle Einflüsse zusammenfassen, welche die Metallteilchen infolge ihrer Größe, Lagerung usw. auf das Licht ausüben. Je dichter die Silberteilechen gepackt sind, je größer also die Packungsdichte, um so stärker beeinflussen sich ihre elektrischen Felder (STARK-Effekt), um so weiter soll auch das Absorptionsband im langwelligen Teil des Spektrums liegen. Bei Erregung mit Licht wird die optische Packungsdichte verändert, und zwar so, daß sie in Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Vektors verkleinert wird. Es tritt gewissermaßen in dieser Richtung eine Dehnung ein. Macht man noch mit WEIGERT die Annahme, daß in der ursprünglichen Photochloridmizelle die optische Packungsdichte nicht gleichförmig, sondern im Zentrum am größten ist und nach der Peripherie der Mizelle hin abnimmt, so kann man die Erscheinungen bei der Erregung mit linear polarisiertem, rotem Licht so erklären: Bei der Erregung ist die Absorption am größten, wo die Packungsdichte am größten ist, also im Zentrum der Photochloridmizelle. Daher ist hier auch die Dehnung am größten, und zwar in Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Lichtes. In dieser Richtung nimmt daher die Absorption für rot ab (normaler oder positiver Dichroismus), dagegen kann die Absorption für andere Wellenlängen infolge der Verringerung der optischen Packungsdichte gesteigert werden.

Auf eine Analogie des Photodichroismus mit anderen Erscheinungen wies ZOCHER¹ hin. Er machte die Beobachtung, daß dünne, durchsichtige Silber Spiegel auf Glasplatten durch Polieren dichroitisch gemacht werden können. Für rotes Licht ist der Dichroismus meist positiv, und nimmt nach kürzeren Wellen hin ab und wird für blaues Licht negativ. Überdies ist der Dichroismus der Spiegel von der Größe der Silberteilechen abhängig. Der Vergleich der Tabelle 7, die einige Ergebnisse von ZOCHER zusammenstellt, mit den Kurven von WEIGERT (Abb. 40) zeigt die Ähnlichkeit beider Erscheinungen.

¹ H. ZOCHER, Naturw. 13; 1015 (1925).

Tabelle 7. Dichroismus polierter Silber Spiegel

Farbe des durchgehenden Lichts	Dichroismus für			
	Rot	Gelb	Grün	Blau
rötlichbraun	+	+	+	—
violett	+	+	—	—
blau	+	—	—	—
grün	— (?)	—	—	—

So fand WEIGERT bei Blauerregung für fast alle Wellenlängen des analysierenden Lichtes positiven Dichroismus, nach ZOCHER ist beim rötlichbraunen (also blau absorbierenden Silber Spiegel) der Dichroismus im allgemeinen positiv.

Eine Wirkung zirkular polarisierten Lichtes auf Photochloridschichten konnte WEIGERT nicht finden, aber bei der Fortführung seiner Versuche stellten H. ZOCHER und K. COPER¹ fest, daß man zirkularen Dichroismus und optische Aktivität erhält, wenn man bindemittelfreie Photochloridschichten benutzt. Sie schlugen auf dünnen Glasplatten aus einer ammoniakalischen Silberartrat-lösung Silber nieder und wandelten die entstandenen Silber Spiegel durch Chlorieren in Silberchloridschichten um. Durch Belichten wurden daraus rötlich gefärbte Photochloridschichten hergestellt. Belichtet man diese mit zirkular polarisiertem Licht, so zeigt der dabei entstehende Fleck außer zirkularem Dichroismus (d. h. verschiedenen starker Absorption für rechts- und links-zirkular-polarisiertes Licht) auch eine Drehung der Polarisationssebene. Damit ist zum ersten Male ein optisch aktives Medium durch ein rein physikalisches Mittel erzeugt worden. Diese Tatsache hat im Hinblick auf das Problem der Synthese der molekularen Asymmetrie eine gewisse Bedeutung.²

Auch auf ein anderes biologisches Problem wirft die Entdeckung des Photodichroismus neues Licht. WEIGERT³ wies auf die Ähnlichkeit zwischen dem Photodichroismus und dem Verhalten der Netzhaut des Auges hin. Verdünnte Farbstofflösungen in Kollodium zeigen für alle Farben einen starken Photodichroismus, während die konzentrierten nur für die Wellenlängen, die von ihnen absorbiert werden, dichroitisch sind. Ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen den Zapfen und Stäbchen der Netzhaut des Auges. Während die Zapfen, die Organe des Farbsehens, keinen Farbstoff in merklicher Menge enthalten, aber gegen Licht verschiedener Farbe empfindlich sind, enthalten die farbenunempfindlichen Stäbchen, die Organe des Hell-Dunkel-Sehens, den als Seh-purpur bezeichneten Farbstoff. Man kann annehmen, daß auch die Zapfen einen Farbstoff enthalten, der jedoch nur in geringer Menge vorhanden ist, und daß diese Farbensehorgane den verdünnten Farbstoff-Gelen mit photodichroitischen Eigenschaften vergleichbar sind. Vielleicht ist auch das Verhalten der farbigen Nachbilder, welche durch intensives farbiges Licht auf der Netzhaut hervorgerufen werden, der Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung analog.

Nach einer spezifischen Wirkung des Polarisationszustandes des Lichtes auf photochemische Reaktionen ist in neuerer Zeit häufiger gesucht worden. E. SEMMENS⁴ fand, daß die Hydrolyse von Stärkekörnern in polarisiertem

¹ Sitzber. Pr. Akad. d. Wiss. 23, 426 (1925).

² Vgl. hierzu A. BYCK, Naturw. 13, 17 (1923); ZS. f. phys. Chem. 49, 641 (1904); G. BREDIG, ZS. f. angew. Chem. 36, 456 (1923).

³ ZS. f. Elektrochem. 27, 481 (1921), Pflüg. Arch. 119, 177 (1921).

⁴ Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 954 (1923).

Licht schneller fortschreitet als in natürlichem. Nach E. C. C. BALY und E. SEMMENS¹ werden Stärkekörner unter dem Einfluß polarisierten Lichtes hydrolysiert. Bei diesen Versuchen wurde für Kartoffel- und Maisstärke Diastase benutzt, für Weizenstärke genügt das natürliche Enzym. Wie es scheint, gibt es biologische Vorgänge, die in polarisiertem Licht anders ablaufen als in natürlichem. Kolonien von Photobacterium phosphorescens leuchten nach MORRISON stärker, wenn sie in polarisiertem statt gewöhnlichem Licht derselben Intensität wachsen und МАСНТ fand ähnliches Verhalten bei anderen Bakterien².

IV. Die Quantenregeln in der Photochemie

A. Das photochemische Äquivalentgesetz und seine Folgerungen

Damit eine chemische Reaktion zwischen reaktionsfähigen Molekülen zustandekommen kann, müssen die Moleküle einander berühren, d. h. im Sinne der kinetischen Gastheorie miteinander zusammenstoßen. Das Zusammentreffen von Molekülen ist aber in den meisten Fällen noch nicht die hinreichende Bedingung für eine chemische Reaktion, denn die Zahl der Zusammenstöße, die zwei Molekülsorten in einem Gasgemisch erleiden, ist nach den Methoden der kinetischen Gastheorie berechenbar und so groß (etwa 10^{14} pro Sekunde für ein Gasgemisch von etwa Atmosphärendruck), daß alle Reaktionen fast momentan, explosionsartig, verlaufen müßten. Man muß also annehmen, daß dem Reaktionsablauf ein gewisser Reaktionswiderstand entgegensteht, der bewirkt, daß nur ein kleiner Bruchteil aller Zusammenstöße in dem Sinne „erfolgreich“ ist, daß er zum chemischen Umsatz führt. BOLTZMANN war der Ansicht, daß zwei Moleküle immer nur dann in Reaktion treten, wenn sie beim Zusammenstoß einander gewisse empfindliche Bezirke ihrer Oberfläche zukehren. Aber auch diese Annahme ist noch nicht hinreichend, um die bei der Untersuchung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten beobachteten Gesetzmäßigkeiten zu erklären, denn die BOLTZMANNschen „Empfindlichkeitsbezirke“ würden zwar erklären, warum nur ein Bruchteil α der Stöße erfolgreich ist, aber dieser Bruchteil α wäre temperaturunabhängig. Man müßte erwarten, daß alle Reaktionsgeschwindigkeiten nur insoweit von der Temperatur abhängen, als durch die Erhöhung der Temperatur auch die Stoßzahl erhöht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit würde daher der Zahl der Zusammenstöße, d. h. der Wurzel aus der absoluten Temperatur, proportional sein (die Geschwindigkeit würde sich für einen Celsiusgrad nur um 0,7% ändern), während die meisten Reaktionsgeschwindigkeiten um etwa 10% pro Grad größer werden. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, führte ARRHENIUS³ den Begriff der „aktiven“ Moleküle ein, d. s. diejenigen Molekeln, die eine gewisse Mindestenergie besitzen. Diese Mindestenergie W , auch „Aktivierungswärme“ genannt, muß ein Molekül (oder Molekülpaar) besitzen, um reaktionsfähig zu sein. Sie ist für jede Reaktion eine charakteristische Konstante. ARRHENIUS setzte die Zahl der aktiven Molekeln proportional $e^{-\frac{W}{kT}}$ (k = BOLTZMANNsche Konstante). Daher ist die Zahl der wirklich zur Reaktion führenden Zusammenstöße zweier Moleküle A und B

$$K = \alpha \cdot Z_{AB} \cdot e^{-\frac{W}{kT}},$$

¹ Proc. Roy. Soc. 97, 250 (1924), Nature 1925, S. 817.

² W. KUHN und E. BRAUN (Naturw. 17, 227 [1929]) gelang es, aus racemischem α -Brompropionsäureäthylester durch Bestrahlen mit zirkular polarisiertem Licht optisch aktive Substanz zu erzeugen.

³ ZS. f. phys. Chem. 4, 226, 1888.

wenn mit a der BOLTZMANNsche „sterische Faktor“, herrührend von den Empfindlichkeitsbezirken, und mit Z_{AB} die Zahl aller gaskinetisch berechneten Zusammenstöße bezeichnet wird. Die Einführung des Faktors $e^{-\frac{W}{kT}}$ ergibt eine starke Temperaturabhängigkeit, wie sie auch beobachtet wird. Bei nicht photochemischen Reaktionen, den „Dunkelreaktionen“, hat man sich vorzustellen, daß die Aktivierungsenergie W in irgend einer Weise durch thermische Zusammenstöße in einem Molekül aufgehäuft wird. Aus den Temperaturkoeffizienten der Reaktionen läßt sich W in einigen einfacheren Fällen berechnen.

Bei den photochemischen Reaktionen sind wir in gewissen Grenzen imstande, d. h. sofern überhaupt Licht absorbiert wird, dem reagierenden System bekannte Energiebeträge durch Strahlung zuzuführen. Hierauf beruht die Bedeutung der Untersuchung photochemischer Reaktionen für die chemische Kinetik. Thermische und photochemische Reaktionen sind also insofern analog, als bei beiden einem Molekül (oder Molekülpaar) eine gewisse Mindestenergie zugeführt werden muß, um die Reaktion zu ermöglichen. Bei den thermischen Reaktionen wird diese Energie aus dem thermischen Energieinhalt des Systems genommen, bei den photochemischen von außen durch Strahlung zugeführt.

Die Frage, ob sich aus dem Betrag der absorbierten Lichtenergie die Größe des chemischen Umsatzes berechnen läßt, konnte erst dann in Angriff genommen werden, als die Quantentheorie die quantenhafte, diskontinuierliche Lichtabsorption forderte. Nach der klassischen Theorie könnte man nämlich annehmen, daß alle vom Licht getroffenen Molekeln am Absorptionsakt teilnehmen. Dem gegenüber hat die Theorie der quantenhaften Lichtabsorption gelehrt (PLANCK 1900, EINSTEIN 1905), daß, wenn eine Substanz Licht absorbiert, nur wenige Moleküle bzw. Atome die Strahlungsenergie aufnehmen, und zwar derart, daß die Moleküle in einen physikalisch veränderten energiereicheren Zustand übergehen. In diesem „beanspruchten“ Zustand sind die Moleküle im allgemeinen wegen ihres erhöhten Energieinhaltes, der sie bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen zur Lösung von chemischen Bindungen befähigt, auch reaktionsfähiger.

W. NERNST¹ wies darauf hin, daß man bei eingehender Untersuchung der Lichtwirkung auf die photographische Platte schon längst hätte erkennen können, daß bei Bestrahlung eines lichtabsorbierenden Stoffes nicht etwa alle vorhandenen Moleküle am Absorptionsakt teilnehmen, sondern nur wenige ausgezeichnete. Belichtet man nämlich eine photographische Platte mit schwachem Licht, so könnte man bei Annahme gleichmäßiger Absorption durch alle $AgBr$ -Moleküle und bei ungefährem Kenntnis der Größe eines Bromsilbermoleküls annähernd ausrechnen, wieviel Energie jedes einzelne Molekül pro Sekunde höchstens absorbiert. Da andererseits die Energie bekannt ist, die einem Bromsilbermolekül zugeführt werden muß, um es in die Atome zu spalten, läßt sich errechnen, daß es bei sehr schwacher Belichtung z. B. Monate dauern würde, bis die Bromsilbermoleküle die zum Zerfall nötige Energie aufgespeichert haben, d. h. bis sie zerfallen können. Nach der alten Auffassung würde das Licht daher erst nach monatelanger Bestrahlung eine Schwärzung hervorrufen, dann allerdings plötzlich eine sehr starke; dagegen beobachtet man aber, daß schon nach sehr kurzen Belichtungszeiten eine gewisse kleine Zahl von Bromsilbermolekülen zersetzt wird.

Aus dem Betrag der pro Zeiteinheit absorbierten monochromatischen Strahlungsenergie E läßt sich nach der Quantentheorie die Anzahl der pro

¹ Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., 1926, S. 903.

Sekunde „beanspruchten“ Moleküle in folgender Weise errechnen: Die Strahlungsenergie E läßt sich in n -Quanten der Größe $h \cdot \nu$ aufteilen.

$$(1.) \quad E = n \cdot h \cdot \nu \quad h = \text{PLANCKSches Wirkungsquantum} = \\ = 6,55 \times 10^{-27} \text{ Erg sec} \\ \nu = \text{Frequenz} = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{\lambda} \text{ sec}^{-1}$$

Bei der Absorption von Strahlung kann ein einzelnes Molekül nur genau ein Quantum $h \cdot \nu$ absorbieren. Wird also von einem System pro Sekunde die Strahlungsenergie $E = n \cdot h \cdot \nu$ absorbiert, so werden pro Sekunde n -Moleküle beansprucht. Die Beanspruchung einer Molekel hängt also lediglich von der Frequenz ν ab, und ein Molekül nimmt bei einer Anregung um so größere Energiebeträge auf, je größer die Frequenz des absorbierten Lichts, je kleiner also die Wellenlänge ist. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt schon, wie sehr der Energieinhalt eines durch Licht beanspruchten Moleküls von dem eines normalen Moleküls abweicht. Die mittlere kinetische Translationsenergie einer Gasmolekel bei 20° C ist nur der 163. Teil desjenigen Energiequantums, das ein Molekül bei Absorption der Wellenlänge $\lambda = 200 \mu\mu$ aufnimmt. Man müßte ein Gas auf eine Temperatur von etwa 47000° bringen, damit die mittlere kinetische Energie der Moleküle einen Betrag erreicht, der dieser Energieerhöhung entspricht. An Stelle der oben erwähnten, für das Zustandekommen thermischer Reaktionen notwendigen und aus dem thermischen Energieinhalt genommenen Aktivierungsenergie W tritt also bei den photochemischen Reaktionen die der Strahlung entnommene Energie $h \cdot \nu$. Die Anzahl der reaktionsfähigen Moleküle ist daher bei Lichtreaktionen im Gegensatz zu jenen von der Temperatur weitgehend unabhängig, nämlich insoweit, als die Absorptionsfähigkeit der Moleküle durch Temperaturerhöhung nicht geändert wird. Die daraus entspringenden Folgerungen für die Theorie der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen sollen später besprochen werden.

Im idealen Fall, daß alle beanspruchten Moleküle, aber auch nur diese, chemisch reagieren, wird sich pro absorbiertes Quantum $h \cdot \nu$ ein Molekül umsetzen, d. h. die absorbierte Strahlungsenergie $E = n \cdot h \cdot \nu$ ist n in Reaktion tretenden Molekülen „äquivalent“. In diesem Satz ist das nach EINSTEIN benannte „photochemische Äquivalentgesetz“ enthalten, zu dem EINSTEIN 1912 in Erweiterung der Theorie des von ihm im Jahre 1906 aufgestellten Gesetzes der Lichtelektrizität geführt wurde. Historisch muß bemerkt werden, daß schon vor ihm J. STARK¹ quantentheoretische Überlegungen auf photochemische Vorgänge übertrug. Allein der Umstand, daß seine Bemerkungen gelegentlich in physikalische Arbeiten eingestreut waren und deshalb nicht hinreichend beachtet wurden, und des weiteren, daß die exakte thermodynamische Ableitung der Beziehung erst durch EINSTEIN erbracht wurde, führte dazu, daß sich die Bezeichnung „EINSTEINSches Äquivalentgesetz“ einbürgerte. Durch STARKS Überlegungen angeregt, versuchte M. BODENSTEIN² eine Klassifizierung der photochemischen Reaktionen und an Hand des bis dahin vorliegenden Materials eine Prüfung des Äquivalentgesetzes.

Die Forderung, daß die Absorption der Strahlung

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad \dots \dots \dots (1)$$

n in Reaktion tretenden Molekülen äquivalent ist, ist bei Kenntnis von E und ν experimentell prüfbar. Aber noch ein anderer Schluß läßt sich aus dem photo-

¹ Phys. ZS. 9, 889, 894 (1908), s. a. „Prinzipien der Atomdynamik“ II. 207 (1911).

² ZS. f. phys. Chem. 85, 329 (1913).

chemischen Äquivalentgesetz ziehen. Wenn überhaupt eine Photoreaktion unter der Einwirkung verschiedener Wellenlängen möglich ist, muß, wenn immer dieselbe Strahlungsenergie E absorbiert wird, im kurzwelligen Licht, also bei großem ν_1 , mithin auch großem $h\nu_1$, die Anzahl der umgesetzten Moleküle n kleiner sein, als wenn Strahlung der kleineren Frequenz ν_2 , also langwelliges Licht wirkt, denn wegen der Beziehung

$$E = n_{\text{kurzwell.}} \cdot h\nu_1 = n_{\text{langwell.}} \cdot h\nu_2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

läßt sich E in mehr Strahlungsquanten der kleineren Frequenz ν_2 als in solche der größeren ν_1 teilen:

$$n_{\text{kurzwell.}} < n_{\text{langwell.}} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis hat mit der Reaktionsfähigkeit, die ja im kurzwelligen Licht im allgemeinen zunimmt, nichts zu tun, es regelt nur die auf die gleiche absorbierte Strahlungsenergie bezogene Ausbeute. Auch diese zweite Forderung ist der experimentellen Prüfung zugänglich.

E. WARBURG¹ gab dem photochemischen Äquivalentgesetz eine für die Anwendungen bequeme Form. Es ist die Ausbeute einer photochemischen Reaktion pro eine eingestrahle cal ($E = 1 \text{ cal}$) das „indizierte photochemische Äquivalent“ nach (1)

$$p = \frac{1}{h\nu} \text{ Moleküle/Erg} = \frac{\lambda}{28370} \text{ Mole/cal} \quad (\lambda \text{ in } \mu), \quad \dots \dots \dots (4)$$

p ist also die nach der Theorie zu erwartende Anzahl der primär beanspruchten Moleküle, wenn die absorbierte Strahlungsenergie 1 g-cal beträgt. Vergleicht man hiermit den durch das Experiment gefundenen Stoffumsatz φ in Molen pro absorbierte cal, den E. WARBURG das „effektive photochemische Äquivalent“ (spezifische photochemische Wirkung) nennt, so muß das „Güteverhältnis“

$$\gamma = \frac{\varphi}{p} \quad \dots \dots \dots (5)$$

gleich 1 sein oder in der Nähe von 1 liegen, wenn das Äquivalentgesetz erfüllt ist. $\gamma = \frac{\varphi}{p}$ wird auch wohl die „Quantenempfindlichkeit“ genannt. Folgen auf den primären, im engeren Sinne photochemischen Prozeß weitere chemische Reaktionen, so wird $\varphi > n$, also

$$\gamma > 1;$$

aber bei Kenntnis der sekundären Reaktionen wird das Güteverhältnis wieder berechenbar und so doch eine Prüfung der Theorie möglich.

Ist Q die zur Herbeiführung der Reaktion nötige Mindestenergie pro Mol, die der Strahlung entzogen werden muß (s. o.), so läßt sich die Grenzwellenlänge angeben, unterhalb derer das wirksame Spektralgebiet liegen muß, und zwar aus der Gleichung

$$N h \cdot \frac{c}{\lambda} = N \cdot h \nu > Q \quad (N = 6,06 \times 10^{23}) \quad \dots \dots \dots (6)$$

Nach Formel (3) oder (4) wächst zwar das indizierte photochemische Äquivalent mit wachsender Wellenlänge, aber bei $\lambda = \frac{n \cdot h \cdot c}{Q}$ muß die Reaktion scharf nach Null abfallen, eine Forderung, die bisher nicht bestätigt wurde.²

¹ ZS. f. Elektrochem. 26, 54 (1920).

² Vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 71.

Noch einen zweiten Weg kann man zur Untersuchung der Gültigkeit des Äquivalentgesetzes einschlagen. Aus Gleichung (2) oder (4) folgt nämlich für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dn}{dt} = v_{\text{theor}} = \frac{\lambda}{28370} \cdot \frac{dE}{dt} \quad (7)$$

Zur Prüfung muß man also die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit v mit der nach (7) berechneten vergleichen, also außer dem Stoffumsatz die pro Zeiteinheit absorbierte Energie in absolutem Maß bestimmen. Beide Prüfungsmethoden sind einander gleichwertig.

In dem Diagramm Abb. 44 ist zur Orientierung die Größe $Q = N \cdot h \cdot \nu$ (Gleichung 6) als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

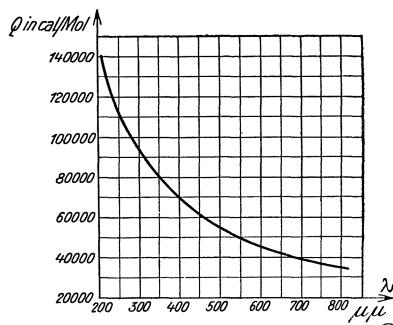


Abb. 44. Abhängigkeit der Größe $Q = N \cdot h \cdot \nu$ von der Wellenlänge

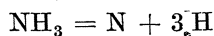
B. Experimentelle Prüfungen des Äquivalentgesetzes

Die ersten quantitativen Experimente führte E. WARBURG in den Jahren 1911 bis 1918 aus. Seitdem ist die Anzahl der Prüfungen des EINSTEINSCHEN Gesetzes beständig gewachsen. Tabelle 8 gibt die Resultate der bisher vorgenommenen Untersuchungen wieder, von denen im folgenden einige eingehender besprochen werden sollen.

15. Die Ammoniakzersetzung. E. WARBURG benutzte bei seinen Versuchen die ultraviolette Zinkfunkenstrahlung als Lichtquelle. Die Strahlung wurde spektral zerlegt, in einigen Fällen auch zweimal, um die Homogenität zu erhöhen, und fiel dann auf einen Fluoreszenzschirm, durch dessen schmalen Spalt die gewünschten Linien ausgesondert wurden.

Die pro Sekunde austretende und vom Reaktionsgemisch absorbierte Strahlung wurde bolometrisch bestimmt (s. o.), der Umsatz gemessen und dann die Ausbeute berechnet. Die Untersuchung der Ammoniakzersetzung,¹ die unter Volumvermehrung verläuft, geschah mit Hilfe eines Differentialmanometers. Von zwei möglichst gleichen Zellen, die durch ein Quecksilbermanometer miteinander verbunden sind, wurde nur die eine bestrahlt. Infolge der Zersetzung steigt in ihr der Druck, und die Druckdifferenz, also auch der Umsatz, kann am Manometer verfolgt werden. Die benutzte Strahlung reichte von $\lambda = 203$ bis $214 \mu\mu$ mit dem Schwerpunkt bei $207 \mu\mu$. Das effektive photochemische Äquivalent φ berechnet sich zu $0,172 \times 10^{-5}$ Mol/cal. Dagegen ist das indizierte Äquivalent, also der nach der Theorie zu erwartende Umsatz $n = 0,73 \times 10^{-5}$ Mol/cal und das Güteverhältnis $\gamma = \frac{\varphi}{n}$ ungefähr $\frac{1}{4}$. Entweder ist also das EINSTEINSCHES Gesetz nicht gültig oder unkontrollierbare Dunkelvorgänge verkleinern die Ausbeute.

Die Annahme einer direkten Spaltung



ist unhaltbar, da die Dissoziationswärme des Ammoniaks (154300 g-cal) größer ist als das Energiequantum der benutzten Wellenlänge (für $\lambda = 207 \mu\mu$ 137300 g-cal). Wohl aber ist dieses mehr als ausreichend, die Reaktion $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ zu ermöglichen, bei der freie Atome nicht auftreten und

¹ Berl. Akad. Ber. 1911, 746.

Tabelle 8. Quantenausbeute bei Lichtreaktionen

No.	Reaktion	Güte- verhältnis γ	Licht der Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Autor
Reaktionen im Gasraum					
1.	$2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	0,23	209	konstant bei PNH_3 -Änderungen 50 : 1 ($\text{N}_2 + \text{H}_2$)	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1911, 746
		0,45	202 bis 214 (20° C)	Druck zwischen 5 und 900 mm ohne Einfluß. H_2 -Überschuß hebt Temp.-Wirkung auf	W. KUHN, Compt. rend. 178, 708 (1924)
		3,0	202 bis 214 (500° C)		
		0,1	206 (20° C)		
2.	$3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_3$	3,1 1,7	209 253	bei 47,5 atm.; kleiner bei 125 und 300 atm. bei 47,5 atm. und 124 atm., < 1 bei 300 atm.	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1914, 872 u. ZS. f. Elektrochem. 27, 133 (1921)
3.	$2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$	0,28	253	in O_2 -Gemischen	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1913, 644
		1,07	253	für geringe O_3 -Konz.; bei hohen O_3 -Konz. in N_2 und O_2 kann γ 3,5 bzw. 2,6 be- tragen. Feuchtigkeit erhöht den Wert von γ	G. KISTIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1925)
		1,7	253		
			rotes Licht		
4.	$2 \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	2,08 2,00	207 253	γ in weiten Grenzen von den Konz. abhängig zwischen 10 und 400 mm unabhängig vom HBr-Druck	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1916, 314
5.	$2 \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	1,97	207		E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 300
		2,08 2,06 2	253 283	unabhängig von H_2 und N_2 -Zusätzen bis zu 2,5 atm.	M. BODENSTEIN und F. LIENEWEG, Zeitschr. f. phys. Chem. 119, 123 (1926)

6.	$2 \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	2,1 bis 2,5 ~ 2	460		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 2238 (1923) M. BODENSTEIN und G. KI-STIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 116, 371 (1925)
7.	$\text{Br}_2 + \text{Hexahydro- benzol}$	~ 1	470		L. PUSCH, ZS. f. Elektrochem. 24, 336 (1918)
8.	$\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$	2 bis 3	420	bei feuchten Gasen	K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923)
9.	$\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO Cl}_2$	1000 bis 1500 10 bis 150	436	bei sehr trockenen Gasen, γ nimmt mit wachsender Cl_2 -Konz. zu	M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 130, 422 (1927)
10.	$\text{H}_2 + \text{Cl}_3 \rightarrow 2 \text{HCl}$	2700 10^4 bis 10^5	420 436	O_2 hemmt die Reaktion 1% O_2 anwesend	K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923) G. KORNFELD und MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925)
		2 bis 7	300	bei sehr trockenen Gasen	A. COEHN und G. HEYMER, Naturwiss. 14, 299 (1926) G. KORNFELD und STEINER, ZS. f. Phys. 45, 325 (1927)
Sensibilisierte Reaktionen im Gasraum					
11.	$2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$	2	420	von der O_3 -Konz. praktisch unabhängig	K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923)
12.	$2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$	31	420	von der O_3 -Konz. praktisch unabhängig	K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923)
13.	$2 \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	2			M. BODENSTEIN und G. KI-STIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 116, 371 (1925)

Nr.	Reaktion	Lösungs- mittel	Gütever- hältnis γ	Licht der Wellen- länge λ in μ	Bemerkungen	Autor
Reaktionen in Flüssigkeiten						
14.	$2 \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	CCl_4	0,83 bis 1,02	445		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
15.	$2 \text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{O}_2$	CCl_4	0,74 bis 0,92	445	Konz. Änderungen 10:1 haben keinen Einfluß	BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
16.	$2 \text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2$	CCl_4	0,9 bis 4	445		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
17.	Nitrosylchlorid- zersetzung	CCl_4	0,5	445		BOWEN und SHARP, Journ. Chem. Soc. London, 127, 1026 (1925)
18.	Anthracen \rightarrow Dianthracen	Benzol Toluol Xylol }	0,254	366	abhängig von der Konzentration	F. WEIGERT, Naturw. 15, 124 (1927)
19.	$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2$	H_2O	0,228 0,25	313 207	Für $n/3 \text{KNO}_3$. Bei geringeren Konzentrationen kleine Werte für γ	F. WEIGERT, Naturw. 15, 124 (1927) E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 1228
20.	KMnO_4 Zersetzung.	H_2O	0,17 0,024 0,5	253 282 313		RIDEAL und NORRISH, Proc. Roy. Soc. 103, 342 (1923)
21.	$\text{K}_2\text{Co} (\text{C}_2\text{O}_4)_3$ Zersetzung	H_2O	1,5	366	Praktisch unabhängig von der Konzentration	VFRANEK, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1917)
22.	H_2O_2 Zersetzung	H_2O	7 bis 80	311	abhängig von Konz. und Acidität	G. KORNFELD, ZS. wiss. Phot. 21, 66 (1922)

23.	Uranylformiat-Zersetzung	H ₂ O	0,4	420	HATT, ZS. f. phys. Chem. 92, 513 (1918)
24.	Uranyloxalat-zersetzung	H ₂ O	0,7 1,07	420 420	BÜCHI, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924) BÜCHI, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924)
25.	Maleinsäure → Fumarsäure	H ₂ O	0,03	254	BOLL, C. r. 156, 1891 (1913)
26.	Fumarsäure → Maleinsäure	H ₂ O	0,04 0,03 0,11	253 282 207	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1919, 960
27.	PtCl ₄ -Zersetzung	H ₂ O	0,10 0,13 4	253 282 254	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1919, 960
28.	CH ₂ Cl . COOH-Hydrolyse	H ₂ O	0,3 ~1	254 254	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 1231. RUBBERG, ZS. f. Phys. 24, 247 (1924)
29.	CH ₂ BrCOOH-Hydrolyse	H ₂ O	0,32 bis 0,35	254	RUBBERG, ZS. f. Phys. 24, 247 (1924)
30.	Aceton-Hydrolyse	H ₂ O	1360	230	v. HENRI und WURMSER, C. r. 156, 1012 (1913)
31.	Cl ₂ + Toluol		27,5	405	BOOK und EGGERT, ZS. f. Elektrochem. 29, 521 (1923)

unabhängig von der Konzentration
bei sehr verdünnten Lösungen und Anwesenheit von Luft
für 0,01 mol. Lösungen;
 γ nimmt bei niedrigeren Konzentrationen zu
für 0,01 mol. Lösungen
 γ nimmt bei niedrigeren Konzentrationen ab
für 2,10⁻⁷ Mol/ccm
für 0,2.10⁻⁷ Mol/ccm
 γ außer von der Konzentration auch von der Wellenlänge abhängig
schwächere Lösungen als bei CH₂Cl . COOH
bei — 80° C

Nr.	Reaktion	Lösungsmittel	Güteeverhältnis γ	Licht der Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Autor
Reaktionen in Flüssigkeiten						
32.	$\text{Fe}^{\cdot\cdot} + \text{J}_2$	H_2O	~ 1	579		RIDEAL und WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. London 127, 258 (1925)
33.	$\text{Cl}_2 + 2 \text{CCl}_3\text{Br} \rightarrow 2 \text{CCl}_4 + \text{Br}_2$	CCl_4	~ 1	470	bei niedrigen CCl_3Br -Konzentrationen wird $\gamma < 1$	W. NODDACK, ZS. f. Elektrochem. 27, 359 (1921)
34.	$\text{Cl}_2 + 2 \text{CCl}_3\text{Br} \rightarrow 2 \text{CCl}_4 + \text{Br}_2$	SiCl_4	~ 1	470	bei niedrigen CCl_3Br -Konzentrationen wird $\gamma < 1$	H. GRÜSS, ZS. f. Elektrochem. 29, 144 (1923)
35.	$\text{J}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O	25	blaues Licht		BERTHOUD und BELLENOT, Helv. chim. acta 7, 307 (1924)
36.	Zersetzung von Ferrisalzen	H_2O	3 bis 100	313 bis 436	abhängig von Wellenlänge und Konzentration	WINTHER und OXHOLT-HOWE, ZS. f. wiss. Phot. 13, 89 (1914)
37.	o -Nitrobenzaldehyd $\rightarrow o$ -Nitrosobenzoesäure	Azeton	0,5	436 405 366	unabhängig von der Konzentration	F. WEIGERT und BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120, 24 (1926)
38.	Br_2 -Anlagerung an Maleinester		~ 8		unabhängig von Br_2 -Konzentration.	J. EGGERT (zus. mit BORINSKI, WACHHOLZ und SCHMIDT) Phys. ZS. 25, 865 (1924), 26, 865 (1925)
39.	$2 \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$ flüssig		~ 2	313		M. BODENSTEIN und F. LIENEBWEG, ZS. f. phys. Chem. 119, 123 (1926)

40.	$2 HJ \rightarrow H_2 + J_2$	Hexan Wasser	1,59 1,42 0,356 0,114	282 222 207 282	für 1 n Lösungen. γ steigt mit wachsender Normalität für 0,8 n-Lösungen. γ steigt mit wachsender Normalität.	E. WARBURG und W. RUMP, ZS. f. Phys. 47, 305 (1928) E. WARBURG und W. RUMP, ZS. f. Phys. 47, 305 (1928)
Sensibilisierte Reaktionen in Flüssigkeiten						
41.	$O_2 + 2 CCl_3Br$	Lösungs- mittel CCl_4	1	420	unabhängig von der O_2 -Konzentration	H. GRÜSS, ZS. f. Elektrochem. 29, 144 (1923)
42.	Maleinester \rightarrow Fumarester	Sensi- bili- sator Br_2	680	365 436 557	nur wenig von der Konzentration ab- hängig	J. EGGERT (zus. mit Bo- RINSKI, WACHHOLZ und SCHMIDT), Phys. ZS. 26, 865 (1925)
43.	Kohlensäure- assimilation	CCl_4	430		abhängig von Lichtintensität und Wellen- länge	O. WARBURG und NEGELIN, ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1923), 106, 191 (1923)
Reaktionen in festen Körpern						
44.	Halogensilber- Zersetzung		0,75 bis 1,08	365 406 436	γ wird mit zunehmender Zersetzung geringer	J. EGGERT und W. NODDACK, ZS. f. Phys. 31, 922 (1925)
45.	o-Nitrobenzaldehyd \rightarrow o-Nitrosobenzoesäure		~ 1	violettes Licht		BOWEN, HARTLEY, SCOTT und WATTS, Journ. Chem. Soc. London 125, 1218 (1924)
46.	AgCl Zersetzung Ag als Sensibilisator		~ 1	436	Reaktionen in festen Körpern γ wird mit zunehmender Zersetzung ge- ringer	F. WEIGERT, Berl. Akad. Ber. 1921, 641; ZS. f. phys. Chem. 99, 499 (1921); ZS. f. Phys. 18, 232 (1923).

die deshalb nur geringer Energiezufuhr bedarf. Die weitere Forderung des Gesetzes, daß γ mit wachsender Wellenlänge größer wird, konnte bei diesen Versuchen bestätigt werden, jedoch gelangte nur ein kleiner Wellenlängenbereich zur Untersuchung.

16. Die Ozonbildung. Beim Studium der Ozonbildung aus Sauerstoff¹ wurde die Strahlung in weiteren Grenzen variiert, nämlich von $\lambda = 209 \mu\mu$ bis $253 \mu\mu$. Da Sauerstoff von gewöhnlichem Druck Strahlung erst von der Wellenlänge $195 \mu\mu$ an absorbiert, wurden die Versuche in einer druckfesten Stahlzelle (Abb. 45) mit dicken Quarzfenstern vorgenommen. Die Innenwände der Zelle sowie die Zu- und Ableitungen (Kapillaren von 1 mm Weite) waren stark ver-

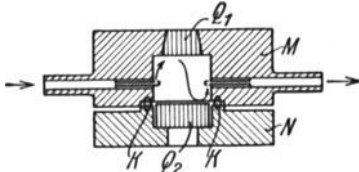


Abb. 45. Stahlzelle zur Untersuchung der photochemischen Ozonbildung bei hohen Drucken. Q_1 und Q_2 Quarzfenster, K, K Bleidichtung. Die Pfeile deuten die Strömungsrichtung des Gases an

Tabelle 9. Quantenausbeute bei der Ozonbildung

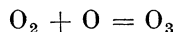
P kg/qcm	$\lambda = 209 \mu\mu$	$\lambda = 253 \mu\mu$
	$\varphi \times 10^5$	
125	1,39	0,981
125	1,29	0,985
300	1,13	0,518
$2n =$	1,47	1,78

goldet, um den Zerfall des Ozons zu verhindern. Die Bestrahlung wurde mit strömendem Sauerstoff von 100 bis 300 kg/qcm Druck ausgeführt und das Ozon durch Einleiten in eine KJ-Lösung, die mit $1/50$ normaler Thiosulfatlösung titriert wurde, bestimmt.

Die daraus berechneten γ -Werte (s. Tabelle 9) zeigen

1. daß γ für $\lambda = 253 \mu\mu$ im Widerspruch mit dem Äquivalentgesetz kleiner ist als für $\lambda = 209 \mu\mu$;
2. daß γ mit steigendem Druck abnimmt, während es nach der Theorie von P unabhängig sein müßte.

Das indizierte photochemische Äquivalent n ist für $\lambda = 209 \mu\mu$ gleich $0,735 \cdot 10^{-5}$ und für $253 \mu\mu$ gleich $0,89 \cdot 10^{-5}$; daraus berechnet sich γ zu 2. Bei neueren Versuchen mit doppelter spektraler Zerlegung und $\lambda = 207 \mu\mu$ sowie einem Druck von $47,5 \text{ kg/qcm}$ war $\varphi = 1,514 \cdot 10^{-5}$, ein um $3,8\%$ höherer Wert als der vom Äquivalentgesetz geforderte $2n = 1,457 \times 10^{-5}$. Für $\lambda = 253 \mu\mu$ und $P = 97 \text{ kg/qcm}$ war $\varphi = 1,093 \times 10^{-5}$ gegenüber $2n = 1,78 \times 10^{-5}$, also weit kleiner als die Theorie verlangt. Das Zustandekommen des Güteverhältnisses 2 erklärt E. WARBURG so: pro $h\nu$ wird ein Molekül O_2 zerlegt und in den sekundären Reaktionen



werden die Ozonmoleküle gebildet, so daß jedes gesplattene Sauerstoffmolekül zwei Ozonmoleküle erzeugt. Die Rückbildung von O_2 aus $O + O$ ist wegen der geringen Konzentration der Atome unwahrscheinlich.

17. Die Bromwasserstoffzersetzung. Während die sekundären Dunkelreaktionen bei der Ozonisierung nur schwer prüfbar sind, können bei der Spaltung des Bromwasserstoffes in die Elemente die auf den Primärakt folgenden Vorgänge besser überblickt werden.² Ein Strom von H_2 oder N_2 durchstrich eine

¹ Berl. Akad. Ber. 1913, 644; 1914, 872. ZS. f. Elektrochem. 26, 54 (1920).

² Berl. Akad. Ber. 1916, 314.

bei 0° gesättigte wässrige Lösung von Bromwasserstoff und gelangte nach Trocknung in einem Kühler von —77° über die Zersetzungszelle in eine mit KJ-Lösung beschickte Vorlage. Als Lichtquelle diente wieder die Zinkfunkenstrahlung; ihre Energie wurde wie oben bolometrisch gemessen. Die Versuche ergaben, daß das Güteverhältnis gleich 2 ist und die Ausbeute — in Übereinstimmung mit der Theorie — mit wachsender Wellenlänge steigt (s. Tabelle 10).

Tabelle 10. Quantenausbeute bei der Bromwasserstoffzersetzung

λ	$\varphi \times 10^5$	$2n \times 10^5$	$\varphi - 2n$
209 $\mu\mu$	1,53	1,472	4,0%
253 $\mu\mu$	1,79	1,782	0,6%

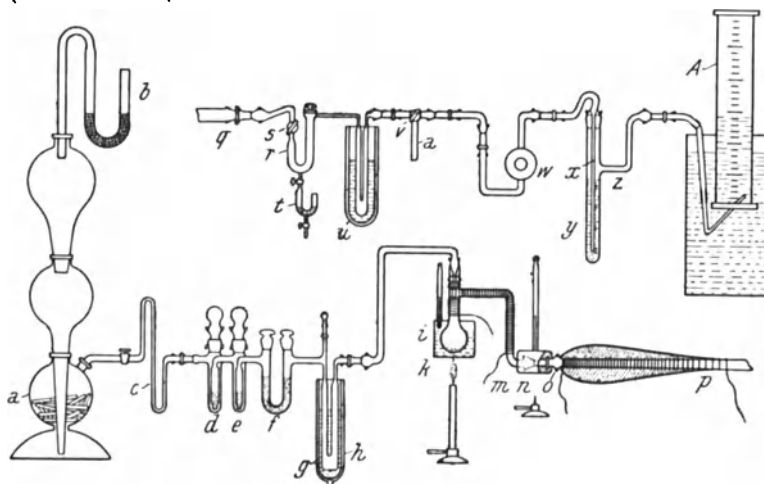
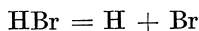
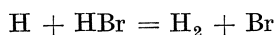


Abb. 46. Anordnung von E. WARBURG zur Untersuchung der Jodwasserstoffzersetzung. *a* Kippischer Apparat zur Wasserstoffherzeugung unter 50 cm Wasserdruck. *b* Alkalivorlage zur Zurückhaltung von Säuredämpfen aus der Luft. *c* Glasfeder. *d* Natronlauge. *e* Kaliumpermanganat. *f* Natronkalk. (*d-f* zur Reinigung des Wasserstoffs.) *g* Kühler auf —75° C (Zurückhaltung von Wasser). *h* Kolben mit Jod zur Jodverdampfung. *k* Heizbares Glycerinbad. *n* Ofen auf 160°. *o, p, q* Schwer schmelzbares Glasrohr. *o, p* Platinasbest, elektrisch geheizt, bei 600° C zur H₂-Bildung. *r* U-Rohr. *t* Abschließbare Vorlage mit Natronlauge. *u* Kühler auf —50 bis —70° zur Kondensation des nicht zu H₂ reduzierten Jods. *v* Dreiwegehahn. *w* Bestrahlungszelle aus Quarzglas. *x, y* Vorlage zur Absorption des photolytisch freigemachten Jods. *A* Auffangzylinder. *a* Führt zum Wasserstoffbehälter zur Austreibung der in *w-z* nach beendigtem Versuch zurückbleibenden Mengen des Reaktionsgemisches

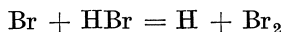
Jedes aufgenommene $h\nu$ verursacht also die Spaltung von zwei Molekülen HBr. Der scheinbar hierin liegende Widerspruch gegen das Gesetz löst sich, wenn man als eigentlich photochemischen Prozeß die Spaltung



annimmt und mit Hilfe der von NERNST gegebenen Näherungsformel die Gleichgewichtskonstanten der denkbaren Dunkelreaktionen



und



berechnet und daraus die Möglichkeit des Eintrittes der Reaktion entnimmt. Während die letztere zwar eintreten, aber wegen ihrer Seltenheit vernachlässigt

werden kann,¹ ist das Wasserstoffatom imstande, noch ein zweites Bromatom in Freiheit zu setzen, so daß in Summe 2 Moleküle HBr verschwinden. Natürlich findet als weitere Dunkelreaktion noch der Vorgang



statt.

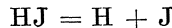
18. Die Jodwasserstoffzersetzung. Ebenso wie die Zersetzung des Bromwasserstoffes führte auch die Photolyse des Jodwasserstoffes zu einer Bestätigung des Äquivalentgesetzes.² Der Jodwasserstoff, durch Kontaktwirkung an Platin-

Tabelle 11. Quantenausbeute bei der Jodwasserstoffzersetzung

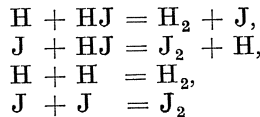
λ	$\varphi \times 10^5$	$2n \times 10^5$
207	1,44	1,46
253	1,85	1,78
282	2,08	2,02

asbest (op) (Abb. 46) aus Wasserstoff und Jod gebildet, wurde in der Bestrahlungszelle *w* bestrahlt. Die durch die Zelle gehende Strahlung wird während des ganzen Versuches gemessen und ebenso vor und nach der Photolyse die bei reiner Wasserstofffüllung hindurchgehende Strahlung. In *xy* befand sich die Absorptionsflüssigkeit, ein Gemisch von KJ (20 g/L) und Natriumhydroxyd in wässriger Lösung und solcher Konzentration, daß die Lösung bis zum Ende des Versuches alkalisch blieb. Ihr Jodgehalt wurde nach Ansäuern mit *n*/100 Thio-sulfatlösung titriert. Die gemessenen φ -Werte sind in Tabelle 11 mit den berechneten *n*-Werten zusammengestellt.

Innerhalb der Versuchsfehler ist $\varphi = 2n$. Durch dieselbe Überlegung wie bei der Photolyse des Bromwasserstoffes kann das Güteverhältnis 2 erklärt werden. Auf die Primärreaktion



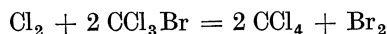
könnten a priori die Vorgänge



folgen.

Nun ist aber nach der NERNSTschen Formel für die Gleichgewichtskonstanten die Reaktion $\text{J} + \text{HJ} = \text{H} + \text{J}_2$ zu vernachlässigen. Die Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen kann nur äußerst selten eintreten, da die Wasserstoffatome ungleich häufiger wirksame, d. h. zur Reaktion führende Zusammenstöße mit HJ-Molekülen erleiden als mit gleichartigen Atomen. Auch im Falle der Jodwasserstoffzersetzung ist also das gefundene Güteverhältnis durchaus im Einklang mit der Theorie.

19. Die Chlorierung von Trichlorbrommethan. Um das Äquivalentgesetz an einer Chlorreaktion zu prüfen, kann man nach NERNST dem Chlor einen „Akzeptor“ für aktivierte Chlormoleküle beimischen, wobei sekundäre Dunkelreaktionen nicht auftreten dürfen. Einen solchen Akzeptor fand NODDACK³ im Trichlorbrommethan, das sich im Licht im Sinne der Gleichung

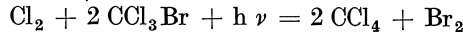


¹ Vgl. hierzu die Resultate der Arbeit von M. BODENSTEIN und H. LÜTKE-MEYER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208 (1924).

² Berl. Akad. Ber. 1918, 300.

³ ZS. f. Elektrochem. 27, 359 (1921).

umsetzt. Die Strahlung einer 1500kerzigen, wassergekühlten Nitralampe *A* (Abb. 47) durch Lichtfilter *EFG* monochromatisch gemacht ($\lambda = 440$ bis $391 \mu\mu$, s. Filter Nr. 25, Tabelle 5), durchsetzte von der Breitseite aus den aus planparallelen Glasscheiben mit Bleiborat zusammengekitteten Reaktionstrog *J*. Der Umsatz wird mit dem GLANSchen Spektralphotometer *M* bestimmt, indem die Absorption des entstehenden Broms durch die Schmalseite des Troges hindurch gemessen wird. Hierzu dient die Hilfslichtquelle *H*, deren Strahlung zur Entfernung der vom Chlor absorbierbaren Wellenlängen durch eine Helianthinlösung gefiltert wird. Spektralphotometrische Untersuchungen von Chlor- und Bromlösungen in CCl_3Br wechselnder Konzentration ergaben, daß die Wellenlänge $505 \mu\mu$ zur Beobachtung der Bromabsorption am günstigsten ist, weil hier die Bromabsorption schon sehr kräftig, die Chlorabsorption dagegen noch fast Null ist. Überdies wertet das Auge Helligkeitsdifferenzen am besten im Grün ohne Ermüdung aus. Die absorbierte Energie wurde mit der Thermosäule gemessen. Der photochemische Umsatz für den benutzten Wellenlängenbereich stimmt mit den Forderungen des Äquivalentgesetzes überein, indem gemäß dem Schema



pro $h\nu$ ein Molekül Brom entsteht. Mit wachsendem Zusatz überschüssigen Tetrachlorkohlenstoffes nimmt der photochemische Effekt ab.

20. Die Kohlensäureassimilation. Die Untersuchung des wichtigsten photochemischen Prozesses, der Kohlensäureassimilation in der pflanzlichen

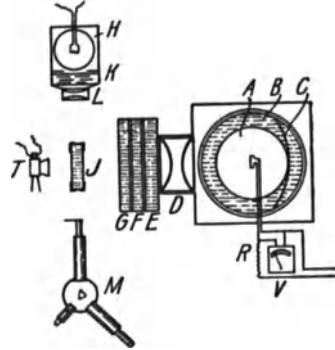


Abb. 47. Anordnung zur Messung der Quantenausbeute bei der Chlorierung von Trichlorbrommethan. *A* Nitralampe, *D* Kondensator, *E, F, G* Lichtfilter, *J* Reaktionstrog, *T* Thermosäule, *H* Photometrierlichtquelle, *M* Spektralphotometer

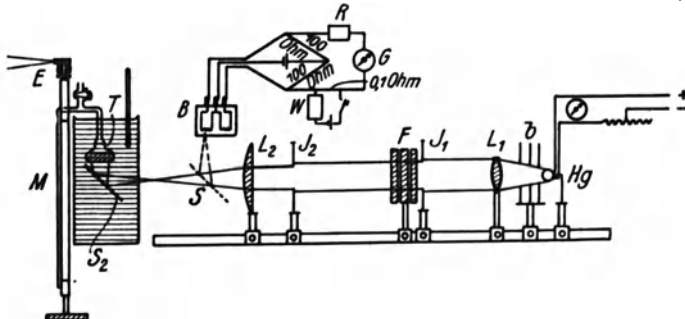


Abb. 48. Anordnung zur Messung der Quantenausbeute bei der Kohlensäureassimilation. *Hg* Quecksilberlampe, *L*₁ und *L*₂ Glaslinsen, *J*₁ und *J*₂ Blenden, *F* Lichtfilter, *S*₂ Spiegel, der das Licht in den Reaktionstrog *T* reflektiert, *M* Differentialmanometer zur Messung des Sauerstoffdrucks. *BRGW* Bolometeranordnung, *S* Spiegel, der das Licht auf das Bolometer *B* reflektiert

Zelle, durch O. WARBURG und NEGELEIN¹ ergab insofern eine Bestätigung des Äquivalentgesetzes, als hier der photochemische Umsatz, wie vom Gesetz gefordert, mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Als Strahlungsquelle wurde für die Wellenlänge $\lambda = 578, 546$ und $436 \mu\mu$ die Quarzquecksilberlampe, für die Bereiche $\lambda = 610$ bis 690 und 570 bis $648 \mu\mu$ eine Metallfadenlampe mit Stick-

¹ ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1922) und 106, 191 (1923).

stoffüllung verwandt. Die Lampenstrahlung wird durch die Linse L_1 (Abb. 48) parallel und die Filter F (s. Filter Nr. 7, 11, 14, 29 in Tabelle 5) monochromatisch gemacht, von der Linse L_2 auf den Spiegel S_2 und in den Assimilationstrog T geworfen. T ist so dicht mit einer wässrigen Suspension der einzelligen Alge *Chlorella vulgaris* gefüllt, daß das ganze eingestrahlte Licht absorbiert wird. Trog und Spiegel S_2 stehen in einem Thermostaten. Der Umsatz (die Sauerstoffentwicklung) wird durch die Druckzunahme T mit dem Differentialmanometer M gemessen. Nach

Tabelle 12. Quantenausbeute bei der Kohlensäureassimilation

λ	$\varphi \cdot 10^5$	$n \cdot 10^5$	$\frac{\varphi}{n}$
660	0,525	2,326	1 : 4,4
578	0,475	2,037	1 : 4,3
436	0,301	1,536	1 : 5,1

zehn Minuten langer Bestrahlung wird T verdunkelt und der Spiegel S eingeschaltet, der die Strahlung auf den Platinstreifen des Bolometers B wirft. Die Widerstandsänderung durch die Strahlung wird nach dem Kompensationsverfahren gemessen (Abb. 34 auf S. 41). Nach Berücksichtigung der Reflexionsverluste, die die Strahlung auf dem Wege zum Trog bzw. Bolometer erleidet, ist die Messung der absorbierten Energie mit einem Fehler von 1% behaftet. Der Grenzwert der ermittelten photochemischen Ausbeute φ_0 für sehr kleine Intensitäten wächst proportional der Wellenlänge (s. Tabelle 12); das Güteverhältnis γ ist $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$, d. h. im Rot und Gelb sind etwa vier Quanten, im Blau fünf Quanten zur Zerlegung eines Kohlensäuremoleküls erforderlich.

21. Die Zersetzung der festen Silberhalogenide. Die Aufklärung der technisch wichtigen Zersetzung der Silbersalze unternahm F. WEIGERT gleichzeitig mit J. EGGERT und W. NODDACK. WEIGERT¹ untersuchte zunächst die Chlorsilberauskopieremulsion und unternahm damit die erste Prüfung des Äquivalentgesetzes an einem festen System. Die aus der Praxis bekannte Tatsache, daß Zusatz überschüssiger Silbersalze zur Chlorsilberemulsion die Kraft des photographischen Bildes stark erhöht, wurde durch Versuche bestätigt, welche zeigten, daß praktisch nur die überschüssigen Silbersalze als Quelle des im Licht sich abscheidenden Silbers in Betracht kommen. Die außer Chlorsilber lösliches Silbernitrat, -citrat und -tartrat enthaltende Gelatineemulsion wurde auf Glasplatten gegossen und mit einfarbigem, blauem Licht einer Quarzquecksilberlampe belichtet. Die Energie der einfallenden blauen Strahlung wurde bolometrisch, der absorbierte Bruchteil durch Extinktionsmessungen mit dem Photometer von KÖNIG und MARTENS bestimmt. Die geringen Mengen des im Licht ausgeschiedenen metallischen Silbers konnten nur mittels der empfindlichen nephelometrischen Methode von RICHARDS und WELLS genügend genau ermittelt werden, da es sich um Mengen von wenigen Tausendstel Milligramm Silber pro Quadratzentimeter der Schicht handelt. Das Güteverhältnis φ/n ergab sich, wenn die insgesamt in der Schicht absorbierte Strahlungsenergie berücksichtigt wurde, zu 0,035 bis 0,047, also viel kleiner als das Äquivalentgesetz verlangt. Nun deuteten aber verschiedene Versuche darauf hin, daß nicht das AgCl , sondern das metallische Silber, das sensibilisierend wirkt, der praktisch allein in Frage kommende photochemisch empfindliche Bestandteil der Emulsion ist. Zieht man nur die vom Silber absorbierte Strahlungsenergie in Betracht und berechnet damit das Güteverhältnis γ , so erhält man viel größere Werte,

¹ Berl. Akad. Ber. 1921, 641.

und zwar nimmt γ mit abnehmendem Silbergehalt der Schicht stark zu, und bei Extrapolation auf die Silbermenge Null erhält man annähernd das Güteverhältnis 1.

Auch bei der photographischen Trockenplatte fanden EGGERT und NODDACK¹ das Äquivalentgesetz bestätigt, allerdings sind ihre Resultate nicht unwidersprochen. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung der vom lichtempfindlichen Bestandteil der Schicht absorbierten Strahlung. Zu ihrer Messung arbeitete WEIGERT² eine besondere photometrische Methode aus. EGGERT und NODDACK belichteten ihre Versuchsplatten mit einer Nitra- bzw. Quecksilberlampe, deren Licht durch Zwischenschalten von Filtern (Nr. 6, 16, 28, 35, 41 in Tabelle 5) monochromatisch gemacht war. Die Strahlungsmessung geschah mit einer Thermosäule, die die Form einer Pyramide hatte (Abb. 49) und deren Wände innen mit Thermoelementen besetzt waren. Durch die Öffnung an der Spitze *S* dringt das Licht ein. Der Rahmen *R* vor dem Boden *B* nimmt die Platte auf. Die beiden Teile *A* und *B* werden getrennt geeicht und können einzeln und hintereinander in den Galvanometerstromkreis geschaltet werden. Auf diese Weise ist es möglich, mit Hilfe von Differenzmessungen mit und ohne Platte die Zerlegung des eingestrahlichten Lichtes in reflektierte, durchgelassene und absorbierte Energie zu verfolgen. Für die drei Wellenlängen $\lambda = 436, 405$ und $365 \mu\mu$ ergab sich das effektive photochemische Äquivalent φ , die Anzahl pro $h\nu$ gebildeter Silberatome bei geringer Lichtintensität (etwa $\frac{1}{2}$ bis $1 \times 10^{16} h\nu$ pro Quadratcentimeter Plattenoberfläche) nahezu gleich 1, bei stärkerer Bestrahlung kleiner als 1 (bei der AGFA-Spezialplatte für $\lambda = 436 \mu\mu$ und $17 \times 10^{16} h\nu$ pro Quadratcentimeter gleich 0,50 Ag-Atome/ $h\nu$).

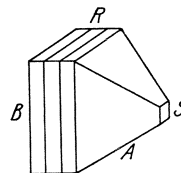


Abb. 49. Hohlraumthermosäule von EGGERT und NODDACK. *S* Öffnung für den Eintritt des Lichts. Der Boden *B* und die Haube *A* sind innen mit Thermoelementen besetzt. Der Rahmen *R* dient zur Aufnahme der Platte

C. Der primäre photochemische Vorgang

Die Betrachtung der Tabelle 8 lehrt, daß das Äquivalentgesetz in den mannigfachen photochemischen Erscheinungen nicht oder nur unvollkommen zum Ausdruck kommt. Es wurde schon bei der Besprechung der ausführlicher behandelten Beispiele darauf hingewiesen, wie man Abweichungen vom Güteverhältnis 1 durch besondere Reaktionsmechanismen zwanglos erklären kann; nur dann, wenn der Reaktionsmechanismus besonders einfach ist, kann man von einer Erfüllung des Äquivalentgesetzes sprechen. In den meisten Fällen kommt aber gar nicht der eigentliche primäre Akt der Photoreaktion zur Beobachtung, sondern es schließen sich, besonders bei exothermen Reaktionen, an ihn Sekundärreaktionen an, welche die Ausbeute stark vergrößern. In anderen Fällen dagegen ist das Güteverhältnis kleiner als 1, d. h. entweder reagieren gar nicht alle vom Licht beanspruchten Molekeln, oder es treten Sekundärreaktionen ein, welche die primären Reaktionsprodukte wieder in die Ausgangsstoffe zurückverwandeln.

Diese Schwierigkeit kann nur ein tieferes Eindringen in den speziellen Mechanismus der Photoreaktionen überwinden. Untersuchungen in dieser Hinsicht sollen in einem späteren Kapitel erörtert werden. Es besteht aber kein Zweifel, daß die Absorption des Lichtes nur quantenmäßig erfolgen kann. In

¹ EGGERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1923); 21, 264 (1924); 31, 922 (1925); 31, 942 (1925).

² ZS. f. phys. Chem. 99, 502 (1921).

welcher Weise jedoch die absorbierte Lichtenergie verwendet wird, ist bisher nur in den seltensten Fällen bekannt. So hat sich zwar häufig die Annahme primärer Photolyse der absorbierenden Moleküle in Atome, insbesondere in den Arbeiten von E. WARBURG und W. NERNST bewährt. Jedoch läßt sich nicht leugnen, daß andere, von manchen Autoren durch direkte Photolyse erklärte experimentelle Befunde, sich auch durch die Annahme deuten lassen, daß das primär beanspruchte Molekül in einen energiereicheren Quantenzustand übergeführt wird. Auf diese Möglichkeit, die der von J. STARCK 1908 ausgesprochenen Anschauung entspricht, haben O. STERN und M. VOLMER¹ hingewiesen. Überdies sind auch Reaktionen bekannt, bei denen die primäre Lichtwirkung wahrscheinlich in einer Ionisation, d. h. der Abtrennung eines freien Elektrons besteht.

Es ist sicher, daß die Frage, welches der primäre Akt der Photoreaktionen ist, überhaupt nicht allgemein beantwortet werden kann. Wahrscheinlich kommen alle möglichen Arten der „Beanspruchung“ vor:

1. Überführung in einen Anregungszustand,
2. Dissoziation in Atome,
3. Ionisation.

Besteht die Beanspruchung in einer Ionisation, so gibt sich dies durch Auftreten einer Leitfähigkeit kund. So konnte M. VOLMER² nachweisen, daß der primäre Prozeß bei der Reaktion Anthracen \rightarrow Dianthracen in kurzwelligem ultraviolettem Licht ($\lambda = 200 \mu\mu$) in einer Spaltung des absorbierenden Moleküls in einen positiv geladenen Rest und ein Elektron besteht. Daher ist in diesem Falle die erreichbare Sättigungsstromstärke ein Maß für die Anzahl der pro Zeiteinheit gespaltenen Moleküle. Diese gibt also direkt ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Da der Vorgang monomolekular verläuft, ist die Geschwindigkeit der Reaktion gegeben durch

$$v = -\frac{dC}{dt} = K \cdot \text{abs. Lichtmenge} = K \cdot (J_0 - J_p).$$

Hier ist C die Konzentration der absorbierenden Substanz, K ein konstanter Zahlenwert, J_0 die Intensität des einfallenden, J_p die des aus dem Reaktionsgemisch austretenden Lichtes. Ist d die Schichtdicke und a der Absorptionskoeffizient, so ist

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{K \cdot J_0}{d} (1 - e^{-acd}).$$

Zur Prüfung dieses Gesetzes³ wurde in Hexan gelöstes Anthracen in eine Zelle gefüllt und die durch die Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe erzeugten Ionen mittels eines starken elektrischen Feldes zu den Elektroden getrieben. Die Aufladungsgeschwindigkeit eines WULFSchen Einfadenelektrometers gibt bei bekannter Kapazität sofort die Anzahl der pro Sekunde gebildeten Ionen. Jede Messung des Ionisierungseffektes bestand 1. aus einer Kontrolle der Elektrometerempfindlichkeit, 2. der Messung des Dunkelstromes, 3. der Messung der Aufladungsgeschwindigkeit an stets derselben Stelle der Mikrometerskala. Die auf diese Weise für verschiedene Anthracenkonzentrationen erhaltenen Stromstärken s wurden der Reaktionsgeschwindigkeit proportional gesetzt:

$$s = \frac{K \cdot J_0}{d} (1 - e^{-acd}).$$

¹ ZS. f. wiss. Phot. 19, 275, 1920.

² Ann. d. Phys. (4), 40, 775, 1913.

³ VOLMER und RIGGERT, ZS. f. phys. Chem. 100, 502 (1922).

Für hohe Konzentrationen war die Stromstärke s_{\max} konstant. In diesem Gebiet ist also der Grenzwert des Sättigungsstromes

$$s_{\max} = \frac{K \cdot J_0}{d}$$

erreicht. Damit folgt

$$s = s_{\max} (1 - e^{-a C d}).$$

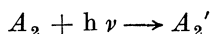
Da in dieser Gleichung alle Größen außer a bekannt sind, wurde der Absorptionskoeffizient gesondert bestimmt. Dies geschah ohne spektralphotometrische Messungen, indem die lichtelektrische Zelle mit Anthracenlösung selbst als Photometer benutzt wurde. Zwischen Zelle und Lampe stand eine planparallele Quarzküvette von 1 cm lichter Weite, die einmal mit reinem Hexan, dann mit Anthracenlösungen in Hexan bekannter Konzentrationen C_1, C_2, C_3 gefüllt wird. Ist J_0 die Stromstärke bei Zwischenschaltung von reinem Hexan, und sind $J_1, J_2, J_3 \dots$ die (geringeren) Stromstärken bei Zwischenschalten der verschiedenen konzentrierten Lösungen, so läßt sich nach dem BEER-LAMBERTSchen Gesetz

$$\frac{J}{J_0} = e^{-a C d}$$

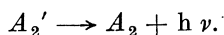
a berechnen. Die mit Hilfe des so ermittelten Absorptionskoeffizienten berechneten s -Werte stimmen gut mit den durch das Experiment gefundenen Werten überein.

Die früher von manchen Autoren geäußerten Vermutungen, daß ganz allgemein der primäre Prozeß der Photoreaktionen in einer Elektronenabtrennung bestünde, hat den eingehenden Untersuchungen nicht standgehalten. Man mußte nach anderen Deutungen suchen und hier kam der theoretischen Photochemie unschätzbare Hilfe von Untersuchungen, welche dem Gedankenkreis der Quantentheorie entspringend, die Erforschung der Fluoreszenz zum Ziele hatten. Die Ergebnisse dieser vor allem von J. FRANCK und seinen Schülern sowie von WOOD ausgeführten Arbeiten ließen Schlüsse zu auf die Art der Verwendung der von einem Molekül oder Atom durch Lichtabsorption aufgenommenen Energie.

Im allgemeinsten Fall bilden sich durch Lichtabsorption angeregte Moleküle, d. h. Moleküle, deren Energieinhalt gegenüber dem Normalzustand erhöht ist. In diesem Zustand besitzt das Molekül nur eine beschränkte Lebensdauer von etwa 10^{-8} sec (Verweilzeit), die allerdings in besonderen Fällen durch Übergang des Moleküls in sogenannte metastabile Zustände wesentlich erhöht werden kann, jedoch kaum 10^{-4} sec übersteigen dürfte. Schematisch kann man diesen Vorgang durch die symbolische Gleichung



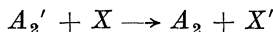
andeuten, worin A_2 ein normales zweiatomiges Gasmolekül, A_2' ein angeregtes Molekül bezeichnen soll. Erleidet das angeregte Molekül keine äußeren Störungen innerhalb seiner Lebensdauer von 10^{-8} sec, so geht es spontan in den Normalzustand unter Ausstrahlung seiner überschüssigen Energie $h \nu$, Fluoreszenz, zurück:



Wird dem angeregten Molekül A_2' dagegen Gelegenheit gegeben, während seiner Lebensdauer mit anderen Molekülen X zusammenzustoßen, so sind die verschiedensten Möglichkeiten zur Verwendung der Anregungsenergie gegeben.¹

¹ Ausführliche zusammenfassende Darstellung s. J. FRANCK und P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, J. Springer 1926.

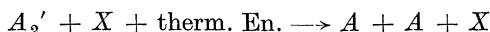
Sie kann durch Stoß in kinetische Energie der beiden Stoßpartner umgewandelt oder zur Anregung des Moleküls X nach der symbolischen Gleichung:



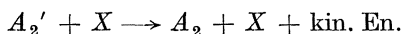
oder aber als chemische Energie ausgenutzt werden. Im letztgenannten Falle hat man sich vorzustellen, daß die angeregten Moleküle mit den auf S. 51 erwähnten „aktivierten Molekülen“ identisch sind. Ob im speziellen Fall der Primärprozeß in einer Anregung des Moleküls oder in einer Dissoziation besteht, läßt sich nicht immer von vornherein angeben. Man kann zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Anregungsenergie $h\nu$ ist kleiner als die Dissoziationsenergie q .
2. Die Anregungsenergie $h\nu$ ist größer als die Dissoziationsenergie q .

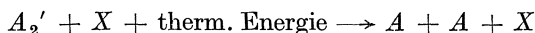
Im ersten Fall kann das Molekül A_2 bei Aufnahme eines Lichtquants $h\nu$ nicht spontan zerfallen. Dissoziation kann erst auftreten, wenn das angeregte Molekül während seiner Verweilzeit mit einem beliebigen zweiten, nicht angeregten Molekül X zusammenstößt und zugleich das Energiedefizit ($q - h\nu$) durch die beim Stoß übertragene thermische Energie der beiden Stoßpartner gedeckt wird:



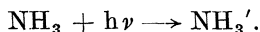
Bei allen anderen Stößen wird die vom angeregten Molekül aufgenommene Anregungsenergie nutzlos zerstreut, nämlich in thermische Energie umgewandelt:



Daher wird bei derartigen Photoreaktionen die photochemische Ausbeute hinter der nach dem Äquivalentgesetz zu erwartenden zurückbleiben. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß sich an den Prozeß

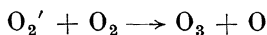


keine Folgereaktionen der freien Atome, die das Güteverhältnis vergrößern können, anschließen. Als Beispiele für den Fall 1 — Anregungsenergie kleiner als Dissoziationsenergie — können die von E. WARBURG studierten Reaktionen $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ und $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ angesehen werden. Bei Aufnahme eines Lichtquants der Wellenlänge $207\ \mu\mu$ wird der Energieinhalt eines NH_3 -Moleküls um einen Betrag erhöht, der sicher kleiner ist als die Dissoziationswärme des Prozesses $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + 3\text{H}$. Man muß sich demnach vorstellen, daß die Ammoniakzersetzung über das angeregte Molekül NH_3' verläuft:



Sekundär schließt sich dann die Reaktion $\text{NH}_3' + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ an. Da aber nicht alle Zusammenstöße angeregter NH_3 -Moleküle mit nicht angeregten NH_3 -Molekülen das Energiedefizit zu decken vermögen, muß das Güteverhältnis kleiner als 2 bleiben, wie WARBURG auch beobachtete¹.

Auch die Ozonbildung aus Sauerstoff kann nicht primär über eine Dissoziation des absorbierenden Moleküls verlaufen, denn die Dissoziationsenergie $Q = \text{ca. } 150\,000\ \text{cal}$ ist größer als die pro Mol absorbierender Moleküle aus der Strahlung aufgenommene Energie, die bei WARBURGS Versuchen entsprechend den Wellenlängen 207 und $253\ \mu\mu$ etwa $137\,000\ \text{cal}$ bzw. $112\,000\ \text{cal}$ betrug. Es können sich also im Licht nur angeregte O_2 -Moleküle bilden, die bei Zusammenstößen mit normalen O_2 -Molekülen



Ozon bilden. An diese Reaktion schließt sich dann der Vorgang $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$

¹ Vgl. hierzu die Untersuchung von BONHOEFFER und FARKAS über das NH_3 -Spektrum. ZS. f. phys. Chem. 134, 337 (1927).

an. Wie bei der NH_3 -Reaktion müßte man auch hier ein Güteverhältnis $\gamma = 2$ erwarten. Das ist auch bei Bestrahlung mit Licht der Linie $207 \mu\mu$ der Fall. Dagegen ist im Licht der Wellenlänge $253 \mu\mu$ die Ausbeute, die nach dem Äquivalentgesetz ansteigen sollte, kleiner als 2 Moleküle pro Quant.

Beim zweiten der beiden oben als möglich genannten Fälle ist die Anregungsenergie größer als die Dissoziationswärme. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Molekül unter Umständen das Vielfache der Dissoziationswärme aufnehmen kann, ohne spontan in die Atome zu zerfallen, andererseits sind in neuerer Zeit auch Fälle bekannt geworden, in denen das Molekül durch Strahlungsabsorption direkt zerspalten wird. Besteht der Primärakt in einer Anregung des Moleküls, so kann durch Sekundärstöße während der Verweilzeit das Molekül in Atome gespalten werden, aber nunmehr bei einem größeren Prozentsatz der Zusammenstöße, als im Falle $h\nu < q$, da kein Energiedefizit ($q - h\nu$) vorhanden ist, vielmehr der Zusammenstoß nur zur Abgabe des vorhandenen Energieüberschusses dient. Das Güteverhältnis wird sich daher dem theoretisch berechneten nähern, solange $h\nu$ größer als q , dagegen hinter dem theoretisch berechneten zurückbleiben, wenn $h\nu$ kleiner als q ist. Unter der Voraussetzung, daß sich keine Folgereaktionen der Atome anschließen, steigt daher im Falle $h\nu > q$ die auf gleiche absorbierte Energie bezogene Ausbeute proportional der Wellenlänge an, wie nach dem Äquivalentgesetz zu erwarten ist, um etwa von der Stelle $h\nu_0 = q$ an mit wachsender Wellenlänge im Widerspruch mit dem Äquivalentgesetz schnell abzunehmen. Die schematische Abb. 50 soll diesen Verlauf graphisch veranschaulichen.¹

Die Bedingungen, welche erfüllt sein müssen, damit die von einem Molekül absorbierte Strahlungsenergie zur direkten Dissoziation verwendet wird, haben J. FRANCK und seine Schüler in neueren Untersuchungen an zweiatomigen Molekülen dargelegt. Es ist hier nicht der Ort, die Theorie der Molekülspektren, auf welche sich FRANCK'S Überlegung stützt, zu entwickeln.² Es sollen seine für die Weiterentwicklung der Photochemie bedeutungsvollen Ansätze nur kurz skizziert werden. In jedem Fall besteht der Primärprozeß bei Lichtabsorption durch ein Molekül in einem Angreifen der elektromagnetischen Strahlung am Elektronensystem. Dieses geht in einen neuen Zustand über und ändert dadurch die potentielle Energie der Kerne, d. h. die Bindung der Kerne aneinander. Die Änderung kann in einer Abschwächung bestehen — dann wird der mittlere Abstand der Atomkerne vergrößert — oder die Bindung wird verstärkt — die Kerne rücken näher zusammen. Welche der beiden Möglichkeiten im Einzelfall vorliegt, kann man aus dem Absorptionsspektrum ablesen.³ Wird

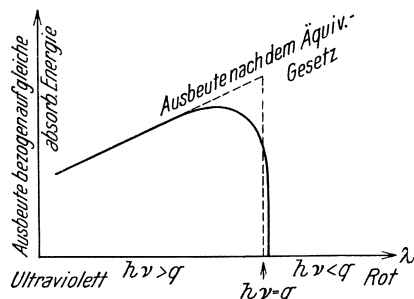


Abb. 50. Auf gleiche absorbierte Energie bezogene Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge

¹ Vgl. J. FRANCK und P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen, S. 289.

² Näheres s. J. FRANCK und P. JORDAN, l. c.; J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. 21 (1925), ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926); H. SPONER, Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen. Erg. d. exakt. Naturw. 6, 75, 1927, sowie die im folgenden zitierten Originalarbeiten.

³ Die Analyse des Bandenspektrums ergibt nämlich direkt Trägheitsmoment sowie Größe der Schwingungsquanten im Anfangs- und Endzustand, damit also die Änderung der Stärke der Bindung.

die Bindungsenergie verringert und erfolgt die Anregung des Elektronensystems so schnell, daß die vor der Anregung nicht gegeneinander schwingenden Kerne während des Überganges ihre alte Lage beibehalten, so gewinnen sie ein Maximum an potentieller Energie, die in Schwingungsenergie der Kerne um die neue Ruhelage (größerer Kernabstand) umgesetzt wird. Dabei kann der Fall eintreten, daß der Gewinn an potentieller Energie die Zerfallsarbeit des angeregten Moleküls überschreitet; die Atome fahren mit kinetischer Energie auseinander.

Dieser Fall liegt bei den Halogenen vor. Chlor, Brom¹ und Jod² besitzen im sichtbaren Licht Bandenspektren, also diskontinuierliche Linienfolgen, die in einzelnen Teilbanden angeordnet sind. Die Linienfolge jeder Teilbande hat eine Häufungsstelle, welche (nahezu) mit der Bandkante zusammenfällt. Jede der Teilbanden entspricht einer bestimmten Änderung der kinetischen Energie der Kernschwingung (genauer einer bestimmten Änderung des Schwingungsquants). Die Bandkanten rücken mit abnehmender Wellenlänge immer näher aneinander, d. h. die Schwingungsquanten nehmen mehr und mehr ab, und konvergieren gegen eine gewisse Stelle, die Bandenkonvergenzstelle. An diese schließt sich ein kontinuierliches Spektrum an, in welchem zum Ausdruck kommt, daß bei diesen Wellenlängengebieten nicht nur bestimmte Quantenzustände möglich sind, sondern eine kontinuierliche Folge von (Quanten-) Zuständen. Nach der Ansicht von J. FRANCK ist an der Konvergenzstelle die auf die Kerne übertragene Schwingungsenergie gleich der Dissoziationsenergie

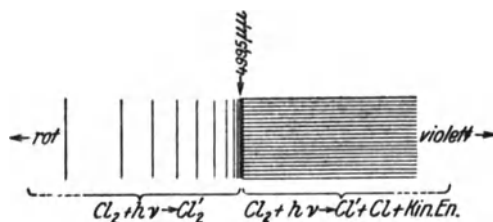
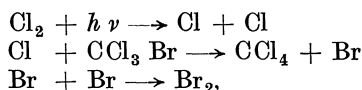


Abb. 51. Schematische Darstellung des Chlorabsorptionsspektrums. Die Bandkanten, durch senkrechte Striche dargestellt, haben eine Konvergenzstelle bei $\lambda = 499,5 \mu\mu$. Daran schließt sich nach violett hin ein kontinuierliches Absorptionsspektrum an, das durch horizontale Striche angedeutet ist

des angeregten Moleküls. Absorbiert das Molekül Licht, das dem diskontinuierlichen Bandensystem angehört, so kann das Molekül nicht spontan dissoziieren (höchstens bei sekundären Stößen während der Verweilzeit). Bei Aufnahme von Strahlungsenergie aus dem Kontinuum wird dagegen die dem Kern übertragene Schwingungsenergie größer als die Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls: Das Molekül dissoziiert spontan, wobei die Produkte, ein angeregtes und ein

normales Atom, mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Abb. 51 veranschaulicht die Verhältnisse beim Chlor. Die Bandenkonvergenzstelle liegt bei $499,5 \mu\mu$, für Brom bei $510,7 \mu\mu$, für Jod bei $478,5 \mu\mu$.³

Nach diesen Überlegungen müßten also die Ergebnisse der Untersuchungen von W. NODDACK über die Zersetzung der Halogene (experimentelle Einzelheiten s. S. 64f.) so formuliert werden:



da die Versuche mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 440 \mu\mu$ bis $391 \mu\mu$ ausgeführt wurden, also in einem Gebiet, wo nach FRANCK spontane Dissoziation eintritt (nach FRANCK allerdings $\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl}' + \text{Cl}$).

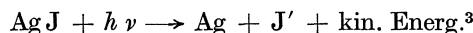
¹ H. KUHN, ZS. f. Phys. 39, 77 (26).

² MECKE, Ann. d. Phys. 71, 104 (1923).

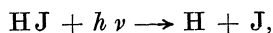
³ Wegen Schwefel-, Selen- und Tellurdampf vgl. B. ROSEN, ZS. f. Phys. 43, 69 (1927).

Nach dem Vorstehenden ist auch bei der photochemischen Bromwasserstoffbildung im blauen und violetten Licht mit einer direkten Dissoziation der Brommoleküle zu rechnen. M. BODENSTEIN und H. LÜTKEMEYER haben die Bromwasserstoffbildung im weißen Licht eingehend studiert und als primäre Lichtwirkung eine Spaltung des Brommoleküls angesehen. Nach den Versuchen blieb allerdings noch die andere Möglichkeit $\text{Br}_2' + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br} + \text{Br}_2$ offen, weil die Verfasser bei hohen Drucken arbeiteten, also unter Verhältnissen, wo noch jedes etwa gebildete Br_2' mit einem anderen Molekül zusammentreffen kann. Neue Versuche von G. JUNG und W. JOST¹ bei niedrigen Drucken bis zu wenigen Millimetern Hg machten wahrscheinlich, daß die Anzahl primär gebildeter Br-Atome pro absorbiertes Quant nicht geringer ist als bei höheren Drucken. Daß bei diesen Versuchen mit weißem Licht gearbeitet wurde, fällt wenig ins Gewicht, da die Hauptabsorption im Blauviolett liegt, dies ist aber gerade das Gebiet, wo nach FRANCK der Vorgang $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br}' + \text{Br}$ eintritt.

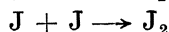
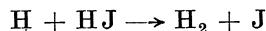
In neuerer Zeit haben FRANCK und seine Mitarbeiter die Untersuchung auch auf zweiatomige heteropolare Atome, die aus einwertigen Atomen aufgebaut sind, ausgedehnt. Die Absorptionsspektren der Ionenmoleküle NaJ, KJ, CsJ, NaBr, KBr, KCl sind streng kontinuierlich². Nach FRANCK dissoziieren diese Moleküle bei Absorption in zwei normale Atome. Ist das Molekül dagegen nicht aus Ionen aufgebaut (es kann trotzdem heteropolar sein, d. h. die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte brauchen nicht zusammenzufallen), so erhält man als niedrigste photochemische Zerlegungsstufe einen Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom, z. B.



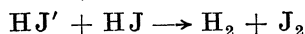
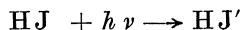
Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse beim Jodwasserstoff ähnlich wie beim Silberjodid. Diese Annahme wird durch einen von BONHOEFFER und STEINER⁴ sichergestellten Befund nahegelegt, nach welchem das im ultravioletten Gebiet zwischen etwa 230 $\mu\mu$ und 300 $\mu\mu$ liegende Absorptionsspektrum streng kontinuierlich ist. Auch M. BODENSTEIN und F. LIENEWEG kamen auf Grund photochemischer Messungen zu dem Ergebnis, daß der Primärprozeß wahrscheinlich eine direkte Spaltung des HJ-Moleküls in die Atome ist, wie dies schon früher E. WARBURG angenommen hatte:



worauf Sekundärreaktionen



folgen. Damit wird der experimentelle Befund $\gamma = 2$ erklärt. Jedoch blieb nach WARBURGS Messungen auch die Möglichkeit,



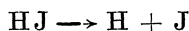
bestehen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen ist nach M. BODENSTEIN auf zwei Weisen denkbar, einer rein energetischen und einer kinetischen. Der erste Weg ist dieser: Die Reaktion

¹ ZS. f. phys. Chem. (B) 2, 201 (1929); s. auch W. JOST, ZS. f. phys. Chem. 134, 92 (1928).

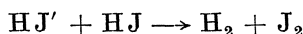
² J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. 43, 155 (1927).

³ ZS. f. phys. Chem. 122, 287 (1926).

⁴ Näheres s. J. FRANCK und H. KUHN, ZS. f. Phys. 43, 164 (1927). Wegen der Dämpfe von AgCl und AgBr vgl. J. FRANCK und H. KUHN, ZS. f. Phys. 44, 607 (1927).

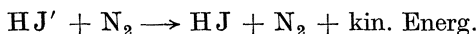


benötigt 60000 cal pro Mol. Kleinere Quanten als die der Wellenlänge 470 $\mu\mu$ dürften daher, wie man aus Abb. 50 erkennt, die Reaktion nicht mehr hervorrufen, — abgesehen von den wenigen Zusammenstößen, bei denen das Energiedefizit durch thermische Energie ersetzt wird; dagegen braucht der Vorgang



nur etwa 5000 cal pro Mol. Schon sehr langwelliges Licht müßte aber die Reaktion ermöglichen. Es wäre daher eine Entscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Auffassungen gegeben: Die erste verlangt eine Empfindlichkeitsschwelle in der Gegend von 470 $\mu\mu$, die andere läßt einen Zerfall auch im langwelligen Licht erwarten. Leider ist auf diesem Wege die Entscheidung nicht zu erbringen, denn nach A. COEHN und K. STÜCKARDT¹ hört die Absorption schon weit unterhalb 475 $\mu\mu$ praktisch vollkommen auf.

Somit bleibt nur die Möglichkeit kinetischer Untersuchung. Wenn die Zersetzung über den Weg $\text{HJ}' + \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$ läuft, so müßte es möglich sein, die Ausbeute durch Zusatz eines inaktiven Fremdgases zu verringern. Es würden z. B. die Moleküle zugesetzten Stickstoffs ebenfalls instande sein, den angeregten HJ-Molekülen ihre Anregungsenergie abzunehmen:



Tatsächlich ergab sich aber bei Belichtung von Uviolglasröhrchen, von denen ein Teil mit 1 atm Jodwasserstoff, ein anderer mit 1 atm Jodwasserstoff + 1,3 atm Stickstoff, ein dritter mit 1 atm Jodwasserstoff + 3,5 atm Stickstoff gefüllt waren, daß in allen derselbe Umsatz stattfand. Stickstoff hemmt also die Zersetzung nicht. Wenngleich dieser Befund allein auch nicht unbedingt für die Annahme $\text{HJ} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{J}$ spricht,² im Verein mit der theoretischen Deutung der Absorptionsmessung von BONHOEFFER und STEINER kann man sie als nahezu sicher ansehen. Wahrscheinlich ist die von E. WARBURG untersuchte Zersetzung des Bromwasserstoffes ähnlich zu deuten.

Besondere Vorstellungen über die Primärwirkung des Lichtes entwickelte WEIGERT gelegentlich einer mit L. BRODMANN unternommenen Untersuchung³ über die Umwandlung des in Aceton gelösten o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrobenzoesäure. Für diese Reaktion findet man das Güteverhältnis 1/2, das sich auch bei Konzentrationsänderungen von 0,5 bis 8%, also um das 160fache, nicht ändert. Nun hatte schon M. PADOA gefunden (vgl. S. 46), daß die Umwandlungsgeschwindigkeit im festen Zustand von der Orientierung des Aldehydkristalls zur Polarisationsebene des wirksamen Lichtes abhängt. Man kann sich vorstellen, daß das Angreifen der Strahlung an der Karbonylgruppe $\text{C} = \text{O}$ stattfindet, aber nur dann, wenn der elektrische Vektor der Strahlung eine Komponente senkrecht zur Verbindungslinie von C nach O hat. Photochemische Wirkung soll überdies nur dann stattfinden, wenn der elektrische Vektor mit der Richtung NO_2 -Gruppe — CO -Gruppe übereinstimmt. In der Lösung sind alle Moleküle ungeordnet verteilt. Um einen qualitativen Überblick zu bekommen, kann man aber, wie bei manchen Überlegungen in der kinetischen Gastheorie, hinsichtlich der räumlichen Lage drei Abteilungen von Molekülen unterscheiden (vgl. Abb. 52).

¹ ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

² Es sind Fälle bekannt geworden, bei denen ein angeregtes Molekül mehrere Stöße erfahren kann, ohne daß die Anregungsenergie abgegeben wird.

³ F. WEIGERT u. L. BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120, 24 (1926).

- Abteilung I: Verbindungslinie C nach O \parallel elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und senkrecht zur Strahlungsrichtung,
 „ II: Verbindungslinie C nach O \perp elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und parallel zur Strahlungsrichtung,
 „ III: Verbindungslinie C nach O \perp elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und senkrecht zur Strahlungsrichtung.

Jede dieser Abteilungen zerfällt je nach der gegenseitigen Lage der CO und der NO₂-Gruppen zueinander wieder in zwei Unterabteilungen, wie dies die perspektivische Abbildung andeutet. Ein von links einfallender polarisierter

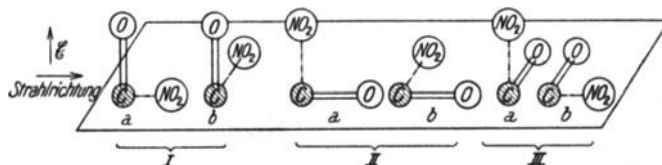
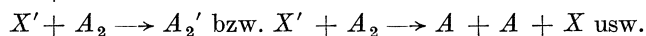
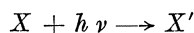


Abb. 52. Perspektivische Darstellung der möglichen Lagen eines o-Nitrobenzaldehyd-Moleküls in bezug auf Strahlrichtung und Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors eines polarisierten Lichtstrahls. Es sind nur die NO₂- und die CO-Gruppe gezeichnet. Die strichpunktierte Linie zwischen C und NO₂ soll die gegenseitige Lage andeuten

Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor die Richtung E hat, wird unter den gemachten Annahmen nur von den Molekülen der Abteilungen II und III absorbiert. Photochemisch wirkt er aber nur im Falle IIa und IIIa, da nur dann die Schwingungsrichtung in die Verbindungslinie NO₂ ... CO fällt. Nur $\frac{4}{6}$ aller Moleküle, bzw. $\frac{4}{6}$ eines bestimmten Bruchteils aller Moleküle können Licht absorbieren, aber nur $\frac{2}{6}$ photochemisch wirksames, d. h. nur die Hälfte aller absorbierenden Aldehydmoleküle wandelt sich in Säuremoleküle um. Dasselbe gilt auch für natürliches Licht, daß man sich aus polarisiertem Licht aller Richtungen zusammengesetzt denken kann.

D. Sensibilisierte Reaktionen

Im vorstehenden betrachteten wir Photoreaktionen, bei denen die von einem Molekül aufgenommene Strahlungsenergie entweder direkt oder auf dem Umweg über einen sekundären Stoß während der Verweilzeit im Molekül selbst chemisch ausgenutzt wird. Es ist aber auch möglich, daß bei einem Stoß die Anregungsenergie auf ein zweites, artfremdes, selbst nicht absorbierendes Molekül übertragen wird und dieses dadurch in einen reaktionsfähigen Zustand gelangt. Das lichtabsorbierende Molekül dient dann nur dazu, der Strahlung einen geeigneten Energiebetrag zu entziehen, es wirkt als Sensibilisator. Die Vorbedingung für die Eignung als Sensibilisator ist natürlich, daß die aus der Strahlung aufgenommene und beim Stoß übertragene Energie größer ist als die zum chemischen Umsatz benötigte. Die sensibilisierten Reaktionen sind das Analogon zu der von FRANCK und seinen Mitarbeitern studierten sensibilisierten Fluoreszenz. Das allgemeine Schema der sensibilisierten Gasreaktionen läßt sich durch die symbolische Gleichung andeuten:



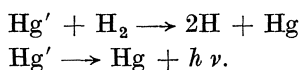
wobei X das sensibilisierende Molekül oder Atom und A_2 ein Molekül des in Reaktion tretenden Gases ist.

Sensibilisierte Reaktionen sind seit langer Zeit bekannt und werden zum Beispiel bei der Trockenplatte praktisch ausgenutzt. Es liegt auf der Hand,

daß vornehmlich die Untersuchung sensibilisierter Reaktionen im Gasraum zur Erkenntnis der hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten führen wird.

Sehr einfach und übersichtlich liegen die Verhältnisse bei einem Versuch von J. FRANCK und G. CARIO.¹ Läßt man angeregte Quecksilberatome, deren Energiedifferenz gegen den Normalzustand größer ist als die zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls erforderliche Energie von 105000 cal, mit H₂-Molekülen zusammenstoßen, so ist die Möglichkeit einer Dissoziation gegeben. Der Versuch wurde so angestellt, daß ein evakuiertes Quarzrohr, in dem sich etwas Quecksilber befand, durch ein angeschmolzenes Palladiumrohr mit Wasserstoff gefüllt und mit einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt wurde. Um den Dampfdruck des Quecksilbers zu erhöhen, ist das Rohr mit einem elektrischen Ofen umgeben, der es auf etwa 45° erwärmt. Um die Selbstumkehr der im Lampenrohr schon stark absorbierten Linie zu verhindern, geschah die Bestrahlung mit der Resonanzlinie 2536,7 Å.-E. unter Anblasen eines kräftigen Preßluftstromes gegen die Anode. Während der Belichtung wird im Rohr befindliches CuO gerötet und gelbes WO₃ blauschwarz infolge Reduktion der Oxyde. Der Wasserstoff wird durch Zusammenstöße mit angeregten Quecksilberatomen, die mit einer gegenüber dem Normalzustand überschüssigen Energie von etwa 120000 cal beladen sind, in die Atome zerspalten. Daneben bleiben noch die Möglichkeiten bestehen, daß die Anregungsenergie als Translationsenergie zerstreut oder vom H₂-Molekül als Rotations- und Schwingungsenergie aufgenommen oder zur Bildung von HgH + H verwendet wird.² Da atomarer Wasserstoff, wie J. LANGMUIR fand, von der Glaswand adsorbiert wird, kann der Fortschritt der Reaktion durch die Druckabnahme mit einem Mc. LEOD-Manometer verfolgt werden. Auch das bei der Reduktion der Oxyde gebildete Wasser ließ sich nachweisen.

Die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Wasserstoffmoleküle ist der Abnahme der Intensität der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers mit wachsendem Wasserstoffdruck proportional. Dies findet seine Erklärung darin, daß zwei Vorgänge miteinander konkurrieren, nämlich



Der zweite Prozeß tritt dann ein, wenn ein Hg' Atom während der Verweilzeit keinen Zusammenstoß erleidet, also bei geringen Wasserstoffdrucken.

In einer Reihe hier anschließender Arbeiten wird die Entstehung der Wasserstoffatome in ultraviolett bestrahlten Wasserstoff-Quecksilberdampf-Gemischen zu sekundären Umsätzen mit Sauerstoff zur Wasserbildung oder zur Reduktion komplizierterer Verbindungen benutzt.³

Ein wesentlich komplizierteres System als J. FRANCK und G. CARIO untersuchte J. EGGERT,⁴ nämlich die Sensibilisation der Maleinesterumlagerung durch Brom. Während die isomere Umwandlung der reinen Malein- in die Fumar-

¹ ZS. f. Phys. 12, 162 (1922).

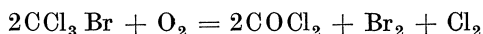
² K. T. COMPTON und A. L. TURNER, Phil. Mag. 48, 360 (1924); Phys. Rev. 25, 606 (1925).

³ R. S. DICKINSON, Proc. Nat. Acad. Amer. 10, 409, 1924; MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Amer. 11, 438, 1925; H. SCOTT TAYLOR, ZS. f. phys. Chem. 120 (1926), erreichte durch Anwendung wesentlich höherer Drucke (etwa 0,5 atm. Wasserstoff) etwa 250- bis 30000mal größere Reaktionsgeschwindigkeiten als MITCHELL und DICKINSON. CO₂ und N₂ reagieren nicht mit dem atomaren Wasserstoff, CO unter Formaldehydbildung. Vgl. auch die Angaben auf S. 97 unter „Wasserstoff“.

⁴ Phys. ZS. 25, 19 (1924).

säure erst im U.-V. erfolgt, kann sie durch Zusatz von Brom für das sichtbare Licht sensibilisiert werden. Statt der Säuren selbst verwandte EGGERT ihre Äthylester, die mit abgemessenen Mengen CCl_4 verdünnt und mit einer bekannten Menge titrierter Bromlösung in CCl_4 versetzt werden. Das System wurde mit den Linien $537 \mu\mu$, $436 \mu\mu$ und $365 \mu\mu$ der Quecksilberlampe bestrahlt und die Energie thermoelektrisch gemessen. Die Ausbeute war viel größer als das Äquivalentgesetz verlangt: bei 18° wurden pro $h\nu$ der Wellenlänge $565 \mu\mu$ 436 Moleküle umgesetzt. Die Anzahl der reagierenden Moleküle ist proportional der absorbierten Lichtmenge, gleichgültig in welcher Farbe die Strahlung einfällt. Besonders merkwürdig ist der hohe Temperaturkoeffizient. Bei 10° Temperaturerhöhung verdoppelt sich der Umsatz. Eine sichere Deutung dieser Resultate läßt sich noch nicht geben.

Gelegentlich einer auf Anregung von W. NERNST unternommenen Erweiterung der Untersuchungen von W. NODDACK (siehe oben) entdeckte H. GRÜSS,¹ daß sich die Photoreaktion



durch Belichtung beigefügten Broms sensibilisieren läßt. Die Brombildungsgeschwindigkeit nimmt mit der Belichtung zuerst langsam zu, um bei totaler Absorption des Broms einen konstanten Wert zu erreichen. An dieser Auto-sensibilisation ließ sich das Äquivalentgesetz trotz des vom chemischen Standpunkt komplizierten Charakters bestätigen. Als Lichtquelle diente die durch ein Kupferoxydammoniakfilter (durchlässig für $436 \mu\mu$ und $406 \mu\mu$) annähernd monochromatisch gemachte Strahlung einer Uviol-Quecksilberlampe. Die Energie wurde, unter Berücksichtigung der an der vorderen Glaswand des Reaktions-troges erfolgenden Reflexion, mit einer Thermosäule gemessen. Das Güteverhältnis ergab sich im Mittel aus 16 Versuchen zu 0,885, also um 11,5% kleiner als das Äquivalentgesetz erfordert. Doch liegt diese Abweichung innerhalb der Fehlergrenze, die auf 20% geschätzt wird.

Eine Reihe interessanter, sensibilisierter photochemischer Reaktionen beschrieb F. WEIGERT.² Wasserstoff und Sauerstoff, die sich im sichtbaren Licht nicht vereinigen, verbinden sich nach Hinzufügen von Chlor ziemlich rasch. Schweflige Säure und Sauerstoff, deren Überführung in Schwefeltrioxyd, wie A. COEHN und H. BECKER³ zeigten, nur in dem von Quarz durchgelassenen Ultraviolett erfolgt, werden nach Zusatz von Chlor auch im sichtbaren Licht vereinigt. Belichtet man ein Gemisch von Chlor und Ozon mit Wellenlängen, die nicht vom Ozon, wohl aber vom Chlor absorbiert werden, so zerfällt das Ozon, während das Chlor unverändert bleibt. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit der absorbierten Lichtmenge proportional und die Zerfallsgeschwindigkeit von der Ozonkonzentration unabhängig, solange diese von 5% bis 1⁰/₁₀₀ variiert. In einer neueren Arbeit konnte BONHOEFFER⁴ diese Ergebnisse WEIGERTS beim Ozonzerfall bestätigen, außerdem aber gelang es ihm, das Verhältnis der Anzahl absorbierender zur Anzahl reagierender Moleküle zu bestimmen. Da der Ozonzerfall bei Gegenwart von Chlor auch im Dunkeln langsam erfolgt, wurde dem Belichtungsgefäß ein genau gleiches, aber verdunkeltes gegenübergestellt und beide durch ein mit Schwefelsäure gefülltes U-Rohr miteinander verbunden, das als Differentialmanometer wirkt und den Fortschritt der Reaktion an der mit fortschreitender Belichtung zunehmenden Druckdifferenz zu messen erlaubt.

¹ ZS. f. Elektrochem. 29, 144 (1923).

² Ann. d. Phys. (4) 24, 55, 243 (1907).

³ ZS. f. phys. Chem. 70, 105 (1910).

⁴ ZS. f. Physik 13, 94 (1923).

Durch diese Anordnung kompensieren sich die Dunkelreaktionen in beiden Gefäßen. Aus dem Licht einer Ultraviolettlampe wurden mittels eines Kupferoxydammoniakfilters die Wellenlängen $\lambda = 436 \mu\mu$ und $406 \mu\mu$ isoliert und damit das Reaktionsgefäß bestrahlt. Die Bestimmung der absorbierten Energie geschah mit einer RUBENSschen Thermosäule, indem zuerst die durch das leere, dann die durch das gefüllte Reaktionsgefäß gehende Strahlung gemessen wurde. Daraus ergab sich die Anzahl der verschwundenen Ozonmoleküle, dividiert durch die Anzahl eingestrahler Quanten zu 2,03, d. h. pro eingestrahles Quantum $h\nu$ verschwinden im Mittel 2 Ozonmoleküle. Auch Brom sensibilisiert den Ozonzerfall, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa 15mal so groß, als bei der Sensibilisation durch Chlor: Es werden im Mittel 31 Ozonmoleküle pro $h\nu$ zersetzt.

Auch in festen Systemen sind sensibilisierte photochemische Reaktionen bekannt. Die praktisch wichtigste ist die Sensibilisierung der photographischen Trockenplatte.¹ Da das Bromsilber erst von $460 \mu\mu$ an absorbiert, ist die Platte für rotes Licht unempfindlich, obwohl die Energie langwelligeren Lichtes als $460 \mu\mu$ zur Spaltung des Haloids ausreichen würde. Färbt man aber das Bromsilberkorn mit einem Farbstoff an, der rotes Licht absorbiert, so wird die Platte in einem Wellenbereich empfindlich, der sich im allgemeinen mit dem Absorptionsband des Sensibilisators deckt. Das Maximum der Empfindlichkeit wird dabei gegenüber dem Absorptionsmaximum des Farbstoffes um 17 bis 27 Å.-E. nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Dies ist, worauf FRANCK² hinwies, gerade das Verhalten, das zu erwarten ist. Der Farbstoff nimmt die Energie $h\nu$ des roten Lichtes auf, gibt sie als mechanische Schwingungsenergie an ein AgBr-Molekül weiter und dissoziiert dieses quasithermisch. Die Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums erklärt sich leicht aus dem Äquivalentgesetz: Die auf gleiche absorbierte Energie bezogene Ausbeute wächst, je langwelliger das Licht ist, solange die Energie $h\nu$ noch zur Spaltung ausreicht.

F. WEIGERT³ untersuchte quantitativ die Sensibilisation der Auskopieremulsion durch Silber, von der man in der photographischen Kopiertechnik Gebrauch macht. Man kann nämlich schwach ankopierte Bilder durch Nachbelichtung unter einer Gelbscheibe auch ohne Negativ weiter kräftigen, da das System durch das vorhandene Silber für langwelliges Licht sensibilisiert ist. Das Güteverhältnis ist in diesem Falle ungefähr 1.

V. Die Sekundärreaktionen

A. Reaktionsketten

Es kann heute nicht mehr verwunderlich erscheinen, daß es nicht nur eine große Anzahl photochemischer Reaktionen gibt, bei denen das Güteverhältnis den Wert 1 unterschreitet, sondern auch solche, die eine viel zu große Ausbeute ergeben. Die eingehende Betrachtung des Primäraktes der Lichtwirkung (Abschnitt 3 des vorigen Kapitels) lehrte, wie in gewissen Fällen geringe Ausbeuten zwanglos erklärt werden können. Aber auch größere Güteverhältnisse als 1 sind durchaus nicht rätselhaft. Im Falle geringer Überschreitung des Gesetzes wurde schon auf die Möglichkeit der Deutung durch Folgereaktionen hingewiesen; die konsequente Fortführung dieses Gedankens führt zu der Annahme, daß der Primärprozeß zwar dem Äquivalentgesetz gehorchen aber durch eine

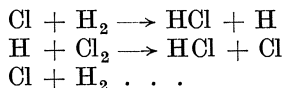
¹ H. W. VOGEL, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 6, 1305 (1873).

² ZS. f. Physik 9, 259 (1922).

³ Sitzungsber. Berl. Akad. in 1921, 641.

große Anzahl von Sekundärreaktionen so verwischt werden kann, daß der wirklich beobachtete Umsatz Ausbeuten von 1000 und mehr Molekeln pro absorbiertes Quant ergibt.

Ein typisches Beispiel für diesen Fall ist die klassische photochemische Reaktion, die Salzsäurebildung aus Chlor und Wasserstoff im Licht. Schätzungen ergaben,¹ daß das Güteverhältnis in diesem Falle etwa 10^6 beträgt, und neuere experimentelle Untersuchungen² zeitigten Quantenausbeuten von $2,5 \times 10^4$ bis bis $1,1 \times 10^5$ bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $436 \mu\mu$. Eine von BODENSTEIN³ gegebene Deutung dieses Verhaltens stützt sich auf die Annahme, daß das Licht nur dazu dient, den Mechanismus einer Reaktionskette auszulösen. Nach NERNST geht diese über Chloratome, indem die Lichtwirkung in einer Spaltung des Chlormoleküls besteht und die gebildeten Atome nach dem Schema



ohne Lichtwirkung weiter reagieren, bis die Kette schließlich außer durch Zusammenstöße von $\text{Cl} + \text{H}$ durch solche von $\text{Cl} + \text{Cl}$ und $\text{H} + \text{H}$, also unter Bildung von Cl_2 und H_2 , abreißt. Wenngleich der Mechanismus in dieser einfachen Form nach späteren Untersuchungen nicht wahrscheinlich ist, so weist die Annahme einer Reaktionskette doch den richtigen Weg, der zur Erklärung der Überschreitungen des Äquivalentgesetzes in diesem und ähnlichen Fällen eingeschlagen werden muß. Im besonderen ist die Annahme einer Reaktionskette bei der photochemischen Salzsäurebildung nach einer Untersuchung von WEIGERT und KELLERMANN⁴ durchaus nicht mehr hypothetisch.

Um den Verlauf der Chlorknallgasvereinigung unmittelbar in den Anfangsstadien der Belichtung kennen zu lernen, wurde eine Erscheinung benutzt, die unter dem Namen „Draper-Effekt“ bekannt ist: Belichtetes, zwischen Wasser eingeschlossenes Chlorknallgas zeigt, bevor das Gasgemisch sich nach Maßgabe der Absorption der Salzsäure im Wasser kontrahiert, eine deutliche Expansion. Diese Erscheinung beruht auf einer Erwärmung des Gases durch die Wärmetönung der zu Anfang der Belichtung gebildeten Salzsäure. Da die Stärke des Effektes mit der Lichtempfindlichkeit des Systems zunimmt, kann der Effekt als Maß für die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden. Manometer registrieren die Expansion erst nach endlicher Zeit, sie wird deshalb direkt am Entstehungsorte mit Hilfe der TÖPLERSchen Schlierenmethode beobachtet (Abb. 53).

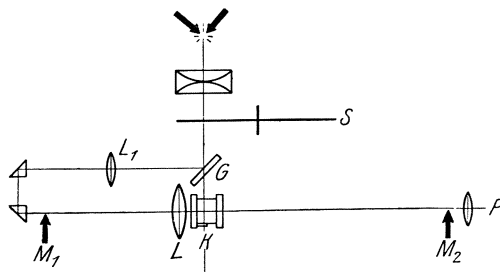


Abb. 53. Anwendung der TÖPLERSchen Schlierenmethode zum Nachweis der Nachwirkung bei der photochemischen Chlorknallgasreaktion

Ein schnell rotierender Sektor S gestattet, das Chlorknallgas in der Zelle K mit schnell hintereinander folgenden Lichtblitzen zu bestrahlen. Vor der Zelle

¹ M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 85, 329 (1913).

² G. KORNFELD und H. MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925) und A. COEHN und G. HEYMER, Naturw. 14, 299 (1926).

³ l. c.

⁴ ZS. f. Elektrochem. 28, 456 (1922); ZS. f. phys. Chem. 107, 1 (1923).

war eine unbelegte Spiegelglasplatte G angebracht, welche einen Teil des Lichtes mittels zweier Spiegelprismen auf die Beleuchtungsmesserschneide M_1 leitete. Die Linse L_1 bildet den Lichtbogen scharf auf der Messerschneide ab. L ist eine große, langbrennweitige Fernrohrlinse, die ein scharfes reelles Bild der Schneide M_1 auf die Schneide M_2 entwirft. Dicht hinter M_2 befindet sich das Objektiv P eines photographischen Apparates bzw. eines auf die Zelle K akkommodierten Fernrohres. Treten im Reaktionsgefäß optische Inhomogenitäten auf, so erscheinen sie im Fernrohr als erhellte oder verdunkelte Teile des Gesichtsfeldes, als Schlieren. Bei einer Tourenzahl des Sektorrades von etwa 600 pro Minute und einer Dauer von $\frac{1}{320}$ Sekunde für den Lichtblitz pro Umdrehung trat folgende Erscheinung auf: mit Einsetzen der Erregung des Chlorknallgases entwickelte sich langsam der Strahlengang in der Zelle, je nach der Stellung der Messerschneide dunkel auf hellem oder hell auf dunklem Grunde, verbreitete sich allmählich und erfüllte nach einiger Zeit die ganze Zelle. Die Erscheinung blieb auch dieselbe, wenn die Glasplatte so versetzt wurde, daß nach Einschalten einiger weiterer Prismen (in der Abbildung nicht gezeichnet) die Beleuchtung mit der Verzögerung einer halben Umdrehung nach der Erregung stattfand. Es liegt also eine typische Nachwirkungserscheinung vor.

In diesem Befund ist aber natürlich kein Beweis für oder gegen die vielen seit der NERNST'schen Formulierung vorgeschlagenen Reaktionsketten enthalten: Der Mechanismus der ältesten exakt untersuchten photochemischen Reaktion (BUNSEN und ROSCOE¹) ist noch immer ein Rätsel. Die Anwendung der bei der Untersuchung von Dunkelreaktionen bewährten Methoden der chemischen Kinetik führte zwar zu Formeln, die wie jene von BODENSTEIN und DUX die Geschwindigkeit der Lichtreaktion gut zu beschreiben gestatten, aber es ist noch nicht sicher, durch welche Kombination von Teilreaktionen diese Annäherungsformeln theoretisch gedeutet werden können. Es konnte aber festgestellt werden, daß die Länge der Reaktionskette durch ganz geringe Zusätze von Fremdgasen zum Teil wesentlich verkürzt, zum Teil ungeheuer vergrößert, vielleicht gar der Mechanismus überhaupt in andere Bahnen gelenkt werden kann.

Schon BUNSEN und ROSCOE machten bei ihren Untersuchungen die Beobachtung, daß die photochemische Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure zu Beginn der Belichtung klein ist und dann allmählich auf einen konstanten Wert ansteigt. Die Anfangsperiode, von BUNSEN und ROSCOE photochemische „Induktion“ genannt, wird, wie LUTHER und GOLDBERG² feststellten, durch ganz geringe Sauerstoffspuren hervorgerufen. CHAPMAN und MC MAHON konnten dies bestätigen und zugleich nachweisen,³ daß auch O_3 , NO_2 , ClO_2 , NCl_3 und vor allem NH_3 reaktionsverzögernd wirken.⁴ Wie schwer es ist, sich von den letzten Spuren verzögernden Sauerstoffes frei zu machen, lehrt die Untersuchung von BODENSTEIN und DUX:⁵ erst nach monatelangem Durchleiten elektrolytisch entwickelten Chlorknallgases durch die Apparatur wurde keine Induktion mehr beobachtet.

Der Tatsache, daß sehr geringe Gasspuren die Reaktionsgeschwindigkeit merklich herabsetzten, steht jene gegenüber, daß manche Photoreaktionen durch

¹ „Photochem. Untersuchungen“, OSTWALD'S Klassiker der exakten Wiss. Bd. 34 und Bd. 38.

² ZS. f. phys. Chem. 56, 43 (1906).

³ Journ. Chem. Soc. London 97, 845 (1910).

⁴ S. die Zusammenfassung in A. COEHN, Photochem. Vorgänge in Gasen. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 7, 577 (1910).

⁵ l. c.

Spuren von Wasserdampf beschleunigt werden. Oft ist überhaupt der Ablauf der Reaktion an die Gegenwart von Wasserdampf geknüpft. Dies ist um so merkwürdiger, als der Wasserdampf in all diesen Fällen selbst keine Strahlung absorbiert, ihm also keine optisch-sensibilisierende Wirkung, sondern eine chemische zuzuschreiben ist, wenn man nicht mit WEIGERT annehmen will, daß in zufällig zusammengetretenen Komplexen aus den reagierenden Komponenten und Wasserdampfmolekülen unter dem Einfluß der Strahlung ein Elektronen-übertritt von der einen zur anderen Komponente eintritt, der im trockenen System nicht möglich ist. Sowohl diese Annahme wie auch jene, die dem Wasserdampf die Rolle eines Zwischenreaktions-Katalysators zuschreibt, d. h. eines Stoffes, der unter steter Neubildung an der Reaktion teilnimmt, sind vorerst nur hypothetisch.

In festem System sind Lichtreaktionen, die von Wasserdampf katalysiert werden, nur in geringer Zahl bekannt. Nach BAKER¹ ist ganz trockenes Chlor-silber gegen Licht völlig unempfindlich. Auch bei dem von P. LENARD² untersuchten Zinksulfid ist zur photochemischen Zersetzung in Zink und Schwefel Wasserdampf unbedingt erforderlich. Besonders groß wird die schwärzende Wirkung des Lichtes, wenn das Sulfid mit Wasser bedeckt wird. Man könnte mit LENARD daran denken, daß durch die Adsorption einer Wasserhaut an der Oberfläche des festen Körpers die Trennung von Zink und Schwefel bzw. Silber und Chlor befördert wird, gleichwie Wassermoleküle durch Anlagerung an Salzmolekeln deren Spaltung in Ionen bewirken. Zu einer ähnlichen Auffassung gelangte K. FAJANS³ gelegentlich der Untersuchung der Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber durch Ionenadsorption.

Während die Photolyse des Zinksulfids erst durch ziemlich beträchtliche Mengen Wasserdampf ermöglicht wird, sind die zur Herbeiführung mancher Lichtreaktionen in gasförmiger Phase notwendigen Feuchtigkeitsspuren nur gering. Es ist daher leicht erklärlich, daß das Versagen dieser Reaktionen bei scharfer Trocknung gar nicht leicht zu beobachten ist, so daß die Angaben der verschiedenen Autoren über den Einfluß der Trocknung einander oft widersprechen.

Von A. COEHN und H. TRAMM⁴ wurden einige ältere Beobachtungen über den Einfluß der Feuchtigkeit auf photochemische Gasreaktionen einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und zugleich eine Reihe neuer Tatsachen gefunden. Die Trocknung der Gase geschah unter Vermeidung jeglicher chemischer Trockenmittel durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum.

Die schon früher aufgestellte Behauptung, daß stark getrocknetes Chlor-nallgas sich im sichtbaren Licht nicht vereinigt, wurde von BODENSTEIN und DUX⁵ bis zu einem Wasserdampfdruck von 0,04 mm als nicht zutreffend gefunden. Mit Hilfe der nach der eben beschriebenen Methode hergestellten Gase konnten aber COEHN und TRAMM für einen darüber hinausgehenden Grad der Trocknung bestätigen, daß reines wasserdampffreies Chlorknallgas im sichtbaren Licht nicht reagiert. Ebenso ist nach ihren Versuchen die Zersetzung des Chlorwasserstoffes im Ultraviolett an die Anwesenheit von Wasserdampf gebunden. Die Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff ist

¹ Journ. Chem. Soc. London 61, 728 (1892).

² Ann. d. Phys. (4), 68, 553 (1922).

³ ZS. f. Elektrochem. 28, 499 (1922); s. auch W. STEINER, ZS. f. phys. Chem. 125, 275 (1927). K. FAJANS und W. STEINER, ebenda S. 307.

⁴ Chem. Ber. 56, 458 (1923); ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).

⁵ l. c.

dagegen ebenso wie die Ozonbildung vom Wasserdampfdruck unabhängig. Durch Trocknung wird die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens herabgesetzt, die des Sulfurylchlorids sogar bis zum Ausbleiben der Vereinigung vermindert.

Die Frage, ob ein bis zum Ausbleiben der Salzsäurebildung im sichtbaren Licht getrocknetes Chlorknallgas sich im Ultraviolett nicht doch vereinigt, wurde von A. COEHN und G. JUNG¹ dahin entschieden, daß der Reaktionswiderstand, der die Vereinigung der Komponenten des Systems hindert, bei Aufnahme der strahlenden Energie in Form größerer Quanten auch ohne Mitwirkung des Wassers überwunden wird: Bei Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 300 \mu\mu$ tritt auch in weitgehend getrocknetem Chlorknallgas Vereinigung ein. Der zur Herbeiführung der Vereinigung im sichtbaren Licht notwendige Wasserdampfgehalt liegt bei 10^{-6} mm Hg.

COEHN und JUNG vermuteten als Primärvorgang eine Anregung des Chlormoleküls im sichtbaren, sowie im ultravioletten Licht. Sie meinten, daß das mit dem großen Energiequantum des ultravioletten Lichtes angeregte Chlormolekül Wasserstoffmoleküle aufzuspalten und so die Bildung von Chlorwasserstoff einzuleiten vermag, daß aber das nur mit dem kleineren Quantum des sichtbaren Lichtes angeregte Chlormolekül nicht die dazu nötige Energie besitzt und hier zunächst eine Wirkung auf die vorhandenen Wassermoleküle erfolgt. Man muß zwar mit FRANCK annehmen, daß die Primärwirkung des Lichtes im sichtbaren ($\lambda < 500 \mu\mu$) und ultravioletten Licht in einer direkten Dissoziation des Moleküls in die Atome besteht. Trotzdem ließ die von COEHN und JUNG vorgeschlagene Formulierung für die Salzsäurebildung im sichtbaren und ultravioletten Licht vorhersehen, daß die Vereinigung von trockenem Wasserstoff-Chlorgemisch im ultravioletten Licht mit viel geringerer Quantenausbeute verläuft als die des feuchten Gemisches im sichtbaren Licht. Diese Vorhersage wurde durch A. COEHN und G. HEYMER² bestätigt. Beim trockenen Chlorknallgas im ultravioletten Licht ist die Reaktionskette, verglichen mit der des feuchten Gases, ganz bedeutend kürzer, wenn nicht überhaupt ganz anderer Art: Trockenes Chlorknallgas vereinigt sich im ultravioletten Licht mit einer Quantenausbeute, die sicher kleiner ist als 7 Moleküle Chlorwasserstoff pro absorbiertes Quantum.

Eine sichere Deutung dieser Ergebnisse ist noch nicht möglich. Man könnte denken, daß das Wasser in einer chemischen Dunkelreaktion in die Kette eintritt. Dagegen scheint jedoch zu sprechen, daß nur ganz außerordentlich geringe Wasserdampfmen gen (10^{-5} mm Quecksilber) nötig sind, außerdem bleibt zunächst unverständlich, warum bei Wasserdampfpartialdrucken größer als etwa 10^{-4} mm Hg die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure ganz unabhängig von der Wasserdampfmenge ist. Die Ansicht, daß der Primärakt der Lichtabsorption durch das Chlormolekül im feuchten Gas wesentlich anders ist als im trockenen, ist durch die genaue Untersuchung des Absorptionsspektrums durch G. KORNFELD und STEINER³ widerlegt, das Absorptionsspektrum trockenen Chlors weist auch bei größter Auflösung keinen Unterschied gegen das des feuchten auf. Unwahrscheinlich ist auch die Vermutung von R. G. W. NORRISH,⁴ daß der große Umsatz für ein Quantum sichtbaren Lichtes bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren daher rühre, daß das Chlormolekül in der adsorbierten Wasser-

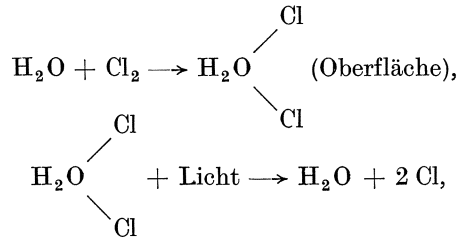
¹ Chem. Ber. 56, 696 (1923); ZS. f. phys. Chem. 123, 705 (1924).

² Naturw. 14, 299, 1926. Bestätigt durch G. KORNFELD und H. MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925); 118, 476 (1925).

³ ZS. f. Phys. 45, 325 (1927).

⁴ ZS. f. phys. Chem. 120, 205 (1926).

haut an der Gefäßwand unter Mitwirkung des Wassers im Licht dissoziiert werde:



während im ultravioletten Licht auch die Dissoziation im Innern ohne Mitwirkung von Wasser erfolge. Gegen diese Ansicht sprechen u. a. Versuche von A. COEHN und G. HEYMER, welche ergaben, daß auch im ultravioletten Licht aus feuchtem Chlorknallgas etwa 10^4 Moleküle Salzsäure pro absorbiertes Quant entstehen. Überdies müßte eine Vergrößerung der durchstrahlten Schichtdicke unter Beibehaltung der Konzentrationen von Wasserstoff, Chlor und Wasserdampf bei gleichbleibender Größe der bestrahlten Wand einen Einfluß auf die photochemische Ausbeute haben. Das ist aber nicht der Fall, wie schon von BUNSEN und ROSCOE angestellte Versuche lehren, die auf diesem Wege das LAMBERTSche Gesetz fanden.¹ Auch zeigen Versuche von A. COEHN und G. HEYMER über Wandkatalyse bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung,² daß die Photosynthese des Chlorwasserstoffes im sichtbaren Licht vollständig im Gasraum abläuft und nicht eines auslösenden Initialvorganges an einer Gefäßwand bedarf.

Ob die beim Belichten von Chlor in Gegenwart von übersättigtem Wasserdampf eintretende Kondensation des Wassers, die sich durch Nebelbildung kundgibt, die Ursache zur Auslösung der Chlorknallgaskette ist, steht noch nicht fest. Die eingehende Untersuchung der Kondensationskerne durch E. RADEL³ ergab, daß die im Licht gebildeten Kerne schnell wachsen und beim Verdunkeln wieder verschwinden. Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Die Kerne zeigten keine Ladung.⁴ Man hat gelegentlich die Ansicht vertreten, daß die Kerne als metastabile, chemisch nicht faßbare Zwischenprodukte, von denen die Salzsäurebildung ausgehe, anzusehen seien. Dann müßten sie aber auch in ungesättigtem Wasserdampf auftreten, weil die Chlorknallgasreaktion auch bei einem Wasserdampfdruck von 10^{-4} mm noch sehr schnell verläuft.

B. Geschwindigkeit und Temperatur-Koeffizient photochemischer Reaktionen

Ein chemischer Umsatz zwischen zwei Molekülen *A* und *B* kann nur bei einer gewissen Anzahl aller Zusammenstöße der Moleküle *A* und *B* stattfinden (Kap. IV, S. 51 ff.). Diese Anzahl und damit die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ der Reaktion ist durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha Z_{AB} \cdot e^{-\frac{W}{RT}}.$$

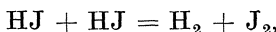
¹ BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 120, 217 (1926).

² Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 59, 1794 (1926).

³ ZS. f. phys. Chem. 95, 378 (1920); s. a. P. V. BEVAN, Proc. Roy. Soc. 72, 5 (1903).

⁴ Schon früher hatte J. J. THOMSON nachgewiesen, daß in feuchtem Chlorknallgas bei eintretender Reaktion keine Ionisation nachweisbar ist. Im Einklang damit stehen die Ergebnisse von M. LE BLANC und M. VOLMER: Wenn überhaupt, können sicher nur weniger als 10^{-12} aller vom Licht aktivierten Chlormoleküle ionisiert sein.

Die Aktivierungswärme W wird bei den Dunkelreaktionen aus dem thermischen Energieinhalt des Systems genommen. Nun kann man zwar bei lichtempfindlichen Systemen den Molekülen einer Art bestimmte, genau abmeßbare Energiebeträge zuführen und damit durch Änderung der Lichtintensität die Anzahl der aktivierten Moleküle dosieren, aber es ist nicht nötig, daß das im Licht aktivierte Molekül mit den aktivierten Molekülen der entsprechenden Dunkelreaktion identisch ist. Daraus ergibt sich, daß der Reaktionsverlauf im Licht auch ganz anders sein kann als im Dunkeln. So fand M. BODENSTEIN, daß die Jodwasserstoffzersetzung im Dunkeln bimolekular, also im Sinne der Gleichung



im Licht dagegen monomolekular, also im Einklang mit den schon besprochenen Überlegungen nach dem Schema



verläuft.

Unterliegt das ursprüngliche Reaktionsprodukt keinen weiteren Umsetzungen, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion, der im Zeitelement Δt erfolgende Umsatz Δx

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \{h\nu\},$$

wenn man mit $\{h\nu\}$ die Anzahl der im Zeitelement Δt absorbierten Lichtquanten bezeichnet. In diesem Falle ist das Äquivalentgesetz streng erfüllt. In den meisten Fällen aber reagieren die primär entstandenen Produkte weiter. Ist der anschließende Mechanismus einfach wie bei der Jodwasserstoffzersetzung, so ist

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n \{h\nu\}.$$

Dabei ist n ein Proportionalitätsfaktor, der im Falle der Zersetzung des Jodwasserstoffes oder Bromwasserstoffes gleich 2 ist. Reaktionen dieser Art nennt BODENSTEIN primäre Reaktionen¹; das sind also solche Reaktionen, bei denen der auf den Absorptionsakt folgende chemische Umsatz einfacher Natur ist, weil die ursprünglichen Reaktionsprodukte bei der nachfolgenden chemischen Umsetzung keine neuen reaktionsfähigen Stoffe erzeugen. Die zur Beobachtung kommende Reaktionsordnung hängt ganz davon ab, wieviel Quanten pro Zeiteinheit vom System absorbiert werden. Ist die Absorption so stark, daß $\{h\nu\}$ — natürlich konstante Intensität der Belichtung vorausgesetzt — in weiten Grenzen von der Konzentration der absorbierenden Molekülsorte unabhängig ist, so ist $\{h\nu\}$ zeitlich konstant und die Geschwindigkeit daher

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k,$$

die Reaktion also von der nullten Ordnung. Sofern die Absorption, wie dies praktisch stets der Fall ist, auch von der Temperatur unabhängig ist, so ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit gleich 1. Dasselbe ist auch der Fall bei mittelstarker und schwacher Absorption. Bei mittelstarker Absorption ergibt sich die Anzahl der absorbierenden Moleküle aus dem BEERSchen Gesetz. Die Geschwindigkeit ist dann

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n \cdot \{h\nu\} = n \cdot E_0 (1 - e^{-ac}).$$

¹ Dieser Begriff darf nicht mit Primärakt verwechselt werden.

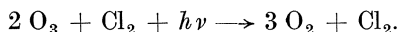
Dabei bedeutet a den Absorptionskoeffizienten, C die Konzentration der absorptionsfähigen Moleküle, E_0 die Anzahl der in der Zeit Δt eingestrahlenen Quanten. Bei schwacher Absorption ist die absorbierte Lichtenergie der Konzentration C proportional, die Geschwindigkeit daher

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n \cdot \{h\nu\} = k \cdot C,$$

der Reaktionsverlauf also monomolekular.

Tatsächlich ist im Sonnenlicht, bei dessen Benutzung BODENSTEIN den monomolekularen Zerfall des Jodwasserstoffes fand, die Absorption schwach und der Konzentration proportional. Zum Nachweis umgab er die mit Jodwasserstoff gefüllten Glasröhren mit weiteren Mänteln aus Glas und füllte einige von den Mänteln mit Luft, andere mit Jodwasserstoff. Nach längerer gleichzeitiger Belichtung erwies sich die Zersetzung des Jodwasserstoffes in den Innenröhren in beiden Fällen praktisch gleich. Eine erhebliche Absorption des wirksamen Lichtes innerhalb der verwendeten Schichtdicke trat also nicht ein.

Zu den primären Reaktionen sind u. a. auch die sensibilisierten Reaktionen zu zählen. Am eingehendsten ist der durch Chlor sensibilisierte Ozonzerfall untersucht:



WEIGERT¹ maß die Geschwindigkeit der Zersetzung durch die Ausdehnung, die eine bis 4% Ozon enthaltende, durch einen Schwefelsäurefaden in einer Kapillare abgesperrte Sauerstoffmenge nach Zusatz von zirka 5% Chlor infolge der Reaktion $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$ erfährt. Den Verlauf zeigt Abb. 54. Der Druck ist auf der Ordinate, die Zeit auf der Abszisse aufgetragen. Der im Dunkeln (in der Abbildung schraffierte) konstante Druck stieg beim Belichten zunächst sehr stark, dann nach etwa fünf Minuten gleichmäßig an. Beim Annähern der Lichtquelle (die Entfernung ist in der Abbildung angegeben) wird der Anstieg steiler. Beim Verdunkeln wird der Verlauf horizontal und beim Wiederbelichten steigt die Zersetzung in derselben Neigung wie vorher an, bis die Kurve ganz plötzlich horizontal wird und beim Verdunkeln konstant bleibt. Wenn kein Ozon mehr vorhanden ist, hört die Zersetzung mit einem scharfen Knick auf. Die Reaktion ist also von der Ozonkonzentration völlig unabhängig, die Zersetzung des Ozons also von der nullten Ordnung. Dieses Verhalten kann man unter der Annahme deuten, daß im Licht angeregte Chlormoleküle entstehen, welche ihre Energie an Ozon abgeben, wobei dieses zerfällt. Da die Reaktion aber auch bei sehr geringer Ozonkonzentration von dieser unabhängig ist, muß man annehmen, daß entweder das angeregte Chlormolekül seine Energie überhaupt nur an Ozonmoleküle abgeben kann oder aber an ein anderes Chlormolekül, das dann an seine Stelle tritt. Dieser von BODENSTEIN² diskutierten Deutung steht allerdings u. a. die FRANCKSCHE Annahme der spontanen Dissoziation des Chlormoleküls bei der hier in Frage kommenden Wellenlänge entgegen.

Mit größerer Sicherheit läßt sich der Mechanismus der (nicht sensibilisierten) Ozonzerersetzung im roten Licht angeben. Hier findet offenbar der Vorgang

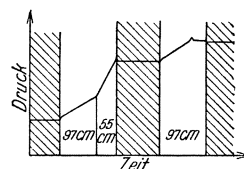


Abb. 54. Zeitlicher Verlauf der durch Chlor für sichtbares Licht sensibilisierten Ozonzerersetzung (WEIGERT). Druckzunahme bedeutet Ozonzerersetzung. Die schraffierten Teile geben die Druckperioden an, die Zahlen in den nichtschraffierten Teilen die Entfernung der Lichtquelle vom Reaktionsgefäß in Zentimetern

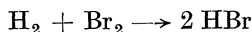
¹ F. WEIGERT, ZS. f. Elektrochem. 14, 591 (1908).

² ZS. f. phys. Chem. 120, 129 (1926).

$O_3' + O_3 = 3 O_2$ statt. Denn nach den Messungen von KISTIAKOWSKI¹ hemmen Zusätze von O_2 , CO_2 , CO , N_2 , Ar , He die Zersetzungsgeschwindigkeit. Das ist so zu verstehen, daß mit den Stößen $O_3' + O_3$, die zur Zersetzung führen, Stöße der Art $O_3' + N_2$ konkurrieren, d. h. Stöße, bei denen die Anregungsenergie chemisch nutzlos verbraucht wird. Daß die verschiedenen Zusatzgase verschieden stark hemmen, also z. B. weniger Stöße $O_3' + He$ als $O_3' + CO$ mit einer Energieabgabe des O_3' verbunden sind, findet sein Analogon in der Auslöschung der Fluoreszenz von Quecksilber durch beigemischte Gase, auch hier wirken verschiedene Gase verschieden stark. Aus dieser Annahme ergibt sich für die Ozonzersetzung im sichtbaren Licht die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \{h\nu\} \cdot \frac{k_1 [O_3]}{k_2 [O_3] + k_3 [O_2] + k_4 [N_2] + \dots}$$

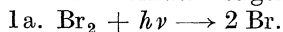
Entstehen durch den ursprünglichen chemischen Prozeß instabile reaktionsfähige Produkte, die im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen ihrerseits weitere reaktionsfähige Stoffe neu bilden — derartige Reaktionen nennt BODENSTEIN Sekundärreaktionen —, so wird der Gesamtvorgang so sehr kompliziert, daß es schwierig wird, die Versuchsergebnisse durch eine theoretisch deutbare Formel wiederzugeben. Der einzige Fall, bei dem dies mit großer Sicherheit gelang, ist die photochemische Bromwasserstoffbildung.² Die Untersuchung der Kinetik der Dunkelreaktion³



hatte ergeben, daß die Reaktion über die folgenden Zwischenstufen verläuft:

1. $Br_2 \rightarrow Br + Br$,
2. $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$,
3. $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$,
4. $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$,
6. $Br + Br \rightarrow Br_2$.

Vorgang 2. ist der langsamste. Er bestimmt also das Tempo der Gesamtreaktion. Dagegen erfolgen die Prozesse 3. und 4. nahezu bei jedem Stoß, beide konkurrieren miteinander unter Rückbildung je eines Bromatoms. Daher ist das Gleichgewicht zwischen 1. und 6., also das Gleichgewicht der Bromdissoziation dauernd eingestellt. Vergrößert man nun die im thermischen Gleichgewicht mit den Brommolekülen stehende Konzentration der Bromatome durch Bestrahlung mit blauvioletttem Licht, so steigt die Geschwindigkeit der Reaktion an, und zwar bei genügender Lichtintensität und geeigneter Temperatur so schnell (bei etwa 200° auf das 300fache der Dunkelreaktion), daß man die Dunkelreaktion $Br_2 \rightarrow 2 Br$ vernachlässigen kann. An ihre Stelle tritt der Vorgang



Der Umstand, daß die Zwischenprodukte H und Br sich nicht anhäufen, also nicht in faßbaren Konzentrationen auftreten, spricht dafür, daß sie ebenso schnell verschwinden wie auftreten, also $+\frac{\Delta H}{\Delta t} = -\frac{\Delta H}{\Delta t}$ bzw. $+\frac{\Delta Br}{\Delta t} = -\frac{\Delta Br}{\Delta t}$ ist. Nach dem obigen Schema ist die Bildungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffes

$$+\frac{\Delta HBr}{\Delta t} = k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2] + k_3 [H] \cdot [Br_2] - k_4 [H] \cdot [HBr] \dots$$

¹ ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1925).

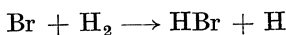
² M. BODENSTEIN und H. LÜTKEMEYER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208, 1925.

³ M. BODENSTEIN und LIND, ZS. f. phys. Chem. 57, 168, 1906.

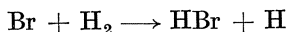
Die darin vorkommenden Größen $[H]$ und $[Br]$ erhält man, indem man $+\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$, $-\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$, $+\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$, $-\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$ aus den Gleichungen 1 a, 2, 3, 4, 6 ausrechnet und daraus die im stationären Zustand, also bei $+\frac{\Delta[H]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$ und $+\frac{\Delta[Br]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$ vorhandenen H- und Br-Atomkonzentrationen bestimmt. Durch Einsetzen in die Gleichung auf S. 86 (unten) ergibt sich dann

$$+\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} = 2k_2 \cdot \frac{[H_2] \sqrt{\frac{\{h\nu\}}{k_6}}}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$$

Genau dasselbe Gesetz fanden BODENSTEIN und LIND¹ bei der Untersuchung der entsprechenden Dunkelreaktion, nur daß an Stelle von $\sqrt{\frac{\{h\nu\}}{k_6}}$ die Größe $\sqrt{\frac{k_1}{k_6} [Br_2]}$ tritt. Es ist also gleichgültig, ob die zur Einleitung der Reaktionskette notwendigen Br-Atome durch Licht oder thermisch erzeugt werden. Die Teilreaktion 2:

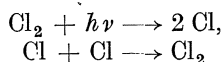


ist die einzige, die stark temperaturabhängig ist, die Reaktionen 3 und 4 sind, abgesehen von der nur geringen Erhöhung der gaskinetischen Stoßzahl, von der Temperatur unabhängig, ebenso 6 und natürlich auch 1 a. Dagegen führt bei der Reaktion



nur ein sehr geringer, stark temperaturabhängiger Bruchteile aller Stöße zum Umsatz. Es liegt in der Eigenart des Mechanismus dieser Reaktion, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Lichtintensität ist, und man erkennt, daß die Frage nach der Gültigkeit des Äquivalentgesetzes in diesem Fall überhaupt gar keinen Sinn mehr hat, wenn man nicht das Äquivalentgesetz überhaupt nur auf den Primärakt anwenden will; dann aber ist das Äquivalentgesetz identisch mit dem Gesetze der quantenhaften Absorption überhaupt.

Auch für die Bildung von Phosgen und Chlor aus Kohlenoxyd ist die Wurzel aus der absorbierten Energie maßgebend. Man kann vermuten, daß auch hier ein stationärer Zustand zwischen den Vorgängen



besteht. Jedoch haben die von BODENSTEIN und seinen Mitarbeitern ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen bisher noch keine theoretisch deutbare Geschwindigkeitsformel ergeben.

Noch rätselhafter ist der Mechanismus der Salzsäurebildung im Licht aus Chlor und Wasserstoff, bei der in nicht zu stark getrockneten Gasen pro $h\nu$ blauen Lichtes etwa 10^4 Cl_2 -Moleküle umgesetzt werden. Die erste eingehende Geschwindigkeitsuntersuchung verdanken wir BODENSTEIN und DUX. Sie verwandten eine Anordnung, die in Abb. 55 wiedergegeben ist. Im Elektrolyseur A von $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt wurde aus konzentrierter Salzsäure Chlorknallgas entwickelt.

¹ ZS. f. phys. Chem. 57, 168 (1906).

Das Gas strich durch drei Spiralwaschflaschen, eine mit Wasser, zwei mit konzentrierter Schwefelsäure, durch ein Filter von Asbestfasern und konnte dann entweder direkt zu einem Absorber oder durch das Reaktionsgefäß *F* geführt werden. Dieses bestand aus einem zylindrischen Glasrohr von 33 mm äußerem Durchmesser und etwa 25 cm Länge, oben und unten mit kapillaren Leitungen verbunden. Verschlossen wurden diese durch schräg gebohrte Kapillarahähe, die mit gut chloriertem Hahnfett geschmiert waren. Das Reaktionsgefäß war fest an einem Wandbrett montiert, auf dem auf Schienen eine lichtdichte Kassette *R* mit Schieber *l* über dasselbe geschoben werden konnte, oder ein DEWAR-Gefäß mit flüssiger Luft, oder ein Solenoid, das die mit Eisenfeilicht gefüllte Kugel *K* zu heben und damit nach dem Wiederverdampfen von Chlor

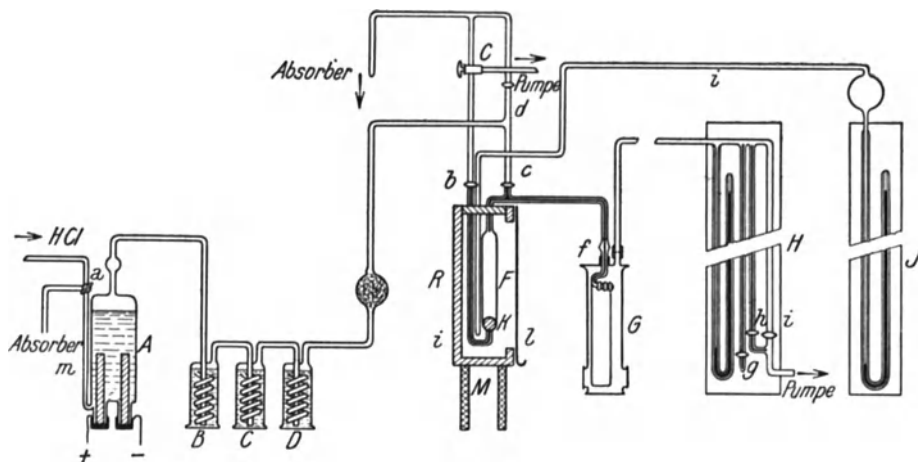


Abb. 55. Anordnung von M. BODENSTEIN und DUX zur Messung der Geschwindigkeit der Chlorknallgasreaktion. A Elektrolyseur zur Herstellung des Chlorknallgases. B, C, D Waschflaschen zur Reinigung und Trocknung. F Reaktionsgefäß. G Quarzspiralmanometer. H Quecksilbermanometer. J Tensionsthermometer

und Salzsäure die Gase zu mischen gestattete. Seitlich kommunizierte das Reaktionsgefäß mit dem Quarzmanometer *G*, einer flachen Spirale von etwa vier vollen Windungen mit 25 cm langem Zeiger, dessen Ende einer am Manometer selbst angeschmolzenen festen Spitze gegenüber steht. Beide Spitzen, mit Flußsäure geätzt, können durch Einlassen oder Entfernen der Luft im Manometermantel mittels der engen Röhren *g* und *h* unter Beobachtung mit einem Mikroskop aufs exakteste zum Einspielen gebracht werden; der am Quecksilbermanometer *H* abgelesene Druck gibt dann den Druck des Gases im Reaktionsgefäß.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Formel:

$$+ \frac{\Delta [\text{HCl}]}{\Delta t} = k \cdot \frac{J_0 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]}$$

darstellen. Entgegen einem von BALY und BARKER¹ veröffentlichten Befund, daß einer Vergrößerung der Lichtintensität auf das sechsfache ein zwölfacher Umsatz entspräche, konnten G. KORNFIELD und H. MÜLLER² die strenge Proportionalität von Ausbeute und Lichtintensität, also das VAN'T HOFFSche Licht-

¹ Trans. Chem. Soc. 119, 653 (1921).

² ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925).

mengengesetz erneut bestätigen, das auch dann gewahrt bleibt, wenn die eingestrahlte Intensität auf $1/64$ geschwächt wird. Die geschwindigkeitshemmende Wirkung des Sauerstoffes, der sich nur sehr schwer weitgehend entfernen läßt, ist für viele photochemische Chlorreaktionen charakteristisch, aber noch nicht befriedigend gedeutet. Die von BODENSTEIN und DUX aufgestellte empirische Geschwindigkeitsformel muß natürlich als Annäherungsformel angesehen werden, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Formel kinetisch aus der Annahme gewisser Teilreaktionen abzuleiten. N. THON¹ hat die bis 1925 vorliegenden Messungen der photochemischen Salzsäurebildung, vornehmlich vom Standpunkt der Reaktionskinetik, zusammengestellt.

Man hat lange Zeit geglaubt, daß der häufig beobachtete geringe Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit für photochemische Reaktionen charakteristisch sei. Dabei versteht man unter Temperaturkoeffizient das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei zwei um 10^0 voneinander verschiedenen Temperaturen. Dieses Verhältnis ist bei den Dunkelreaktionen und normalen Temperaturen im allgemeinen rund 2 und nimmt oft mit wachsender Temperatur langsam ab. Einige Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen vereinigt Tabelle 13.²

Tabelle 13. Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen

Lichtempfindliches System	Temperaturbereich	Temp.-Koeff.
Chininsulfat + CrO ₃	+ 20 ⁰ bis + 70 ⁰	+ 1,04
Photographische Platte mit Entwicklung	— 190 ⁰ „ + 20 ⁰	+ 1,03
Anthracen (Polymerisation)	{ — 32 ⁰ „ + 90 ⁰	+ 1,00
	{ + 154 ⁰ „ + 164 ⁰	+ 1,21
Br ₂ + Benzol	+ 6 ⁰ „ + 19 ⁰	+ 1,40
Vinylchlorid (Polymerisation)	+ 15 ⁰ „ + 25 ⁰	+ 1,03
HgCl ₂ + FeCl ₂ in H ₂ O	+ 20 ⁰ „ + 60 ⁰	+ 1,04
H ₂ O ₂ (Zersetzung)	+ 21 ⁰ „ + 34 ⁰	+ 1,32
H ₂ + Br ₂	+ 160 ⁰ „ + 210 ⁰	+ 1,50
2HJ + O (wässrige Lösung).....	+ 5 ⁰ „ + 50 ⁰	+ 2,07
CHJ ₃ + O (in Benzol).....	+ 6 ⁰ „ + 51 ⁰	+ 2,61
Br ₂ + Toluol		+ 1,8
H ₂ + Cl ₂	+ 10 ⁰ „ + 60 ⁰	+ 1,1 bis 1,5
CO + Cl ₂		+ 0,9

Wenngleich der Temperaturkoeffizient in manchen Fällen nahezu gleich 1 ist, so sind doch auch beträchtliche Abweichungen bekannt. Dieses Verhalten ist aber verständlich. Wenn der ursprüngliche Lichtvorgang Produkte erzeugt, die selbst wieder reaktionsfähige Stoffe neu bilden, so wird die Größe des Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion ganz davon abhängen, ob und wie die Folgereaktionen durch die Temperatur beeinflussbar sind. Stets ist der Vorgang der Lichtabsorption selbst in weiten Grenzen von der Temperatur unabhängig, wie man aus der bei erhöhter Temperatur im allgemeinen nur sehr geringen Veränderung der Absorptionsspektren ersieht. Als vollständig aufgeklärt kann der Temperaturkoeffizient der Bromwasserstoffbildung gelten. Er rührt allein von dem der Teilreaktion $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ her. Diese endotherme

¹ Fortschr. d. Chem., Phys. u. Phys. Chem., Bd. 18, H. 11.

² J. PLOTNIKOW stellte in seinem „Lehrbuch der Photochemie“ eine größere Zahl von Messungen des Temperaturkoeffizienten zusammen.

Reaktion findet nur bei einer bevorzugten Zahl von Stößen $\text{Br} + \text{H}_2$ statt. Die notwendige Aktivierungsenergie (s. S. 51) beträgt 17640 cal, so daß die „erfolgreichen“ Stöße den Bruchteil $e^{-\frac{17640}{RT}}$ aller vorkommenden ausmachen, somit bei 300° nur 10^{-13} aller Stöße. Man kann also den geringen Temperaturkoeffizienten nicht als charakteristisch für die Photoreaktionen ansehen, es sei denn, daß man darunter den Temperaturkoeffizienten der primären Lichtwirkung selbst versteht. So wäre nach der früheren Auffassung ein Temperaturkoeffizient kleiner als 1, wie ihn E. HEISENBERG bei der Phosgenbildung fand, vollständig unverständlich. Jede einzelne Teilreaktion hat natürlich, sofern die ARRHENIUSsche Annahme der aktivierten Moleküle zu Recht besteht, woran kaum gezweifelt werden kann, einen Temperaturkoeffizienten größer als 1. Aber es ist nicht überraschend, daß im Spiel der Dunkelreaktionen, die auf die primäre Lichtwirkung folgen, auch einmal eine solche vorkommt, welche hemmend und zugleich mit steigender Temperatur viel geschwinder als die reaktionsfördernden Teilreaktionen wirkt.

Bemerkenswert, aber noch nicht theoretisch gedeutet, ist die bei manchen Reaktionen gefundene Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wellenlänge. Tabelle 14 enthält einige solcher Angaben.

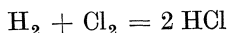
Tabelle 14. Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wellenlänge des Lichtes

Lichtempfindliches System	Lichtfarbe					Autor
	gelb	grün	blau	viol.	ultra-viol.	
Silbercitratpapier			1,91		1,07	PADOA und MERVINI
Gewöhnl. fotogr. Platte			1,05	1,05	1,05	PADOA und MERVINI DALETZKI
Schwach vorbelichtete Platte .	1,04	1,04	1,03			DALETZKI
Mit Pinachrom sensib. Platte..	1,08	1,08	1,04			DALETZKI
Salicyliden- β -Naphthylamin ...		1,08	1,45		1,39	PADOA und ZAZZARONI
Chlorknallgas		1,50	1,31	1,21	1,17	PADOA und BUTIRONI

Soweit die bisher vorliegenden Angaben überhaupt einen Schluß zulassen, scheint der Temperaturkoeffizient mit wachsender Wellenlänge schwach zuzunehmen. Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß ein mit langwelligerem Licht aktiviertes Molekül, um reaktionsfähig zu werden, größere kinetische Energie besitzen muß, als ein mit kurzwelligerem Licht aktiviertes Molekül (vgl. auch S. 70 f.).

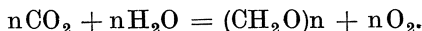
C. Stationäre Zustände in belichteten Systemen

Die photochemische Salzsäurebildung und die Jodwasserstoffzersetzung im Licht sind Typen zweier Klassen photochemischer Prozesse. Die Reaktion

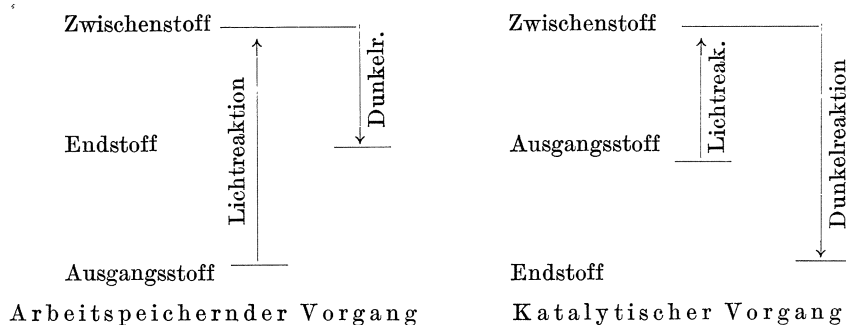


verläuft auch im Dunkeln von selbst, nur bei Zimmertemperatur unvergleichlich viel langsamer als im Licht, dieses wirkt nur beschleunigend, den „Reaktionswiderstand“ beseitigend: die photochemische Chlorwasserstoffbildung ist eine katalytische Lichtreaktion. Eingehend untersuchte katalytische Photoreaktionen sind die Phosgenbildung aus Kohlenmonoxyd und Chlor, die Ozonzerersetzung, die Oxydation von Jodwasserstoff in wässriger Lösung, die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und die Oxydation von Chinin durch Sauer-

stoff oder Chromsäure. Weniger häufig ist die Zahl der Reaktionen vom Typus der Jodwasserstoffzersetzung. Hier wird durch das Licht den chemischen Kräften entgegen Arbeit geleistet, man nennt sie arbeitspeichernde photochemische Vorgänge. Der wichtigste Repräsentant ist die Bildung von Stärke aus Kohlensäure und Wasser in der pflanzlichen Zelle, die Assimilation



Andere arbeitspeichernde Vorgänge sind die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen, die Bromwasserstoff-, Chlorwasserstoff-, Kohlensäure- und Wasserdampfzersetzung, die Bildung von Ozon aus Sauerstoff und andere mehr. M. BODENSTEIN entwickelte eine Vorstellung — die, wie wir sahen, auch einer tieferen Begründung nicht entbehrt —, nach der alle photochemischen Vorgänge, die katalytischen sowohl als auch die arbeitspeichernden, primär energienspeichernd verlaufen, nämlich unter Bildung eines — vorerst noch hypothetischen — instabilen, energiereichen „Zwischenstoffes“, der sich in einer rein chemischen Dunkelreaktion umsetzt. Je nachdem nun das entstehende Endprodukt dieses thermischen Vorganges energetisch höher oder niedriger steht als der Ausgangsstoff, haben wir einen arbeitspeichernden oder einen katalytischen photochemischen Prozeß vor uns. Folgendes von BODENSTEIN angegebene Schema mag die Verhältnisse illustrieren.



Jedoch lassen sich Reaktionen auffinden, die bei Bestrahlung nicht vollständig verlaufen, sondern einem bestimmten, von äußeren Faktoren bedingten stationären Zustand zustreben. So ist z. B. bekannt, daß Sauerstoff im Licht der Quarzlampe weitgehend in Ozon verwandelt wird, dagegen wird reines Ozon bei derselben Bestrahlung teilweise zersetzt. Beim zweiten Prozeß spielt das Licht die Rolle eines Katalysators, denn die im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur neben Sauerstoff beständige Menge Ozon ist unmeßbar klein, der umgekehrte Vorgang hingegen, die Ozonbildung, ist ein arbeitspeichernder Prozeß. Das Licht verschiebt also hier den thermischen Gleichgewichtszustand; es bildet sich ein neuer, von der Art der Bestrahlung abhängiger Zustand aus, von dem das System nach Aufhören der Belichtung in den Zustand des gewöhnlichen „Dunkelgleichgewichtes“ zurückzukehren strebt. Der stationäre Zustand im Licht entsteht — wie die wahren thermodynamischen Gleichgewichte — aus der Gegenwirkung zweier Reaktionsgeschwindigkeiten. Zwei Fälle sind bisher bekannt und untersucht:

1. Nur die eine Reaktionsrichtung ist lichtempfindlich; bei ausreichender Anhäufung ihrer Produkte erfolgt die Rückbildung der Ausgangsstoffe von selbst mit solcher Geschwindigkeit, daß sich aus dem Gegeneinander von Licht- und Dunkelwirkung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Reaktions-

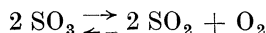
produkte beider Wege als stationärer Zustand einstellt. Hierher gehört die Polymerisation des Anthracens. Ist bei Vorgängen dieser Art die Dunkelgeschwindigkeit unmeßbar klein, so geht die Lichtreaktion praktisch zu Ende, wie bei der Zersetzung des Ammoniaks im ultravioletten Licht (COEHN und PRIGENT).

2. Beide Reaktionsrichtungen sind lichtempfindlich, in beiden wirkt das Licht, aber mit verschiedener Wellenlänge. Hieher gehört das von E. WARBURG und F. REGENER untersuchte Ozon und die von A. COEHN und seinen Mitarbeitern untersuchten Fälle der Bildung und Zersetzung von SO_3 , HCl , HBr , HJ , COCl_2 , H_2O und CO_2 .

Die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion, τ_r und τ_g , bestimmen den Temperaturkoeffizienten τ des stationären Zustandes:

$$\tau = \frac{\tau_r}{\tau_g}.$$

Wird die Lage des stationären Endzustandes bei Temperaturänderungen nicht beeinflußt, so haben die Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion denselben Temperaturkoeffizienten. Dieses Verhalten wurde beim Gleichgewicht



gefunden. Sind die Temperaturkoeffizienten beider Geschwindigkeiten verschieden, so hat der stationäre Lichtzustand selbst auch einen Temperaturkoeffizienten. (Beispiel: Anthracen \rightleftharpoons Dianthracen.)

Zur Untersuchung des Temperaturkoeffizienten des Schwefeltrioxydgleichgewichtes benutzten COEHN und BECKER bei höheren Temperaturen (bis 800°) die in Abb. 56 gezeichnete Anordnung. Um das etwa 1 m lange Leucht-

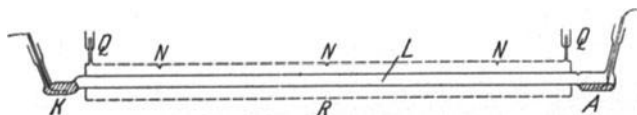


Abb. 56. Anordnung zur Untersuchung des Temperaturkoeffizienten des Schwefeltrioxydgleichgewichtes (nach COEHN und BECKER)

rohr einer Quarzlampe ($K = \text{Kathode}$, $A = \text{Anode}$) ist ein weiteres Rohr R aus undurchsichtigem Quarz herumgelegt und an den Enden damit verschmolzen. Die Zuleitung des Gasgemisches zu dem ringförmigen Reaktionsraum und die Ableitung geschieht durch die beiden mit Quecksilberschliffen Q versehenen Ansätze. Um das äußere Rohr ist ein Nickeldraht gewickelt und weiter als Wärmeschutz eine starke Asbestschnur, um so durch elektrische Heizung beliebige Temperaturen im Reaktionsraum herstellen zu können. Die Temperaturmessung geschah mit Thermoelementen, die in die drei kleinen Näpchen N eingeführt waren. Mit dieser Apparatur wurden Versuche bei 450° , 600° und 800° angestellt: es ergab sich stets dasselbe Gleichgewicht. Bei Messungen im Intervall von 50° bis 100° in der COEHN-BECKERSCHEN Lampe (s. S. 94) wurde ebenfalls stets derselbe Endzustand erreicht.

22. Ozon. Von gasförmigen Systemen hat man zuerst beim Ozon hier in Betracht kommende Tatsachen gefunden. Es ist seit langem bekannt, daß beim Durchgang stiller Entladungen durch Luft oder Sauerstoff Ozon entsteht. Von NERNST wurde zuerst die Vermutung ausgesprochen,¹ daß man es dabei mit einem photochemischen Prozeß zu tun habe. In der Tat gelang es LENARD (1900),

¹ Ber. üb. d. erste Jahresvers. d. Deutsch. elektrochem. Ges. 1894, S. 38.

durch Bestrahlung von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht Ozonbildung zu erhalten. Die umgekehrte Wirkung, die Ozonzersetzung, fand E. REGENER.¹

Er bediente sich dabei des Apparates Abb. 57, der dem von WARBURG für das Studium stiller Entladungen benutzten nachgebildet ist. Ein Ozonrohr aus Quarzglas *O* ist aus einem inneren Rohr von 2 cm Weite gebildet, mit dem ein zweites, weiteres Rohr so verschmolzen ist, daß ein ringförmiger Raum entsteht. Der darin enthaltene Sauerstoff kann nach Anlegen einer äußeren und inneren Belegung mit Hilfe eines Induktatoriums ozonisiert werden. Nach Entfernen der Belegungen konnte im Innern der Röhre eine Funkenstrecke als Quelle für das ultraviolette Licht angebracht werden. An die Röhre war eine Quarzkapillare angeschmolzen und an diese bei *D* mit Hilfe von Siegellack eine Glaskapillare angesetzt, die zu einem Glasgefäß *H* von annähernd gleichem Volumen wie *O* führte. In dem unteren Teil des kapillaren U-Rohres befand sich Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit, aus deren Bewegung die Volumänderung des Gases in *O* zu erkennen war. Wurde nun der in dem ringförmigen Raum enthaltene Sauerstoff zuerst nach Anbringung der Belegungen durch stille Entladungen bis zu etwa 6% ozonisiert und dann nach Entfernung der Belegungen durch die innen angebrachte Funkenstrecke belichtet, so fand die gesuchte Desozonisierung statt bis zu etwa 2,2%. Wurde umgekehrt reiner Sauerstoff in dem ringförmigen Raum in gleicher Weise bestrahlt, so erfolgte Ozonisierung, und zwar ebenfalls bis zu etwa 2,2%; bei dieser Konzentration hielten beide Wirkungen sich das Gleichgewicht.

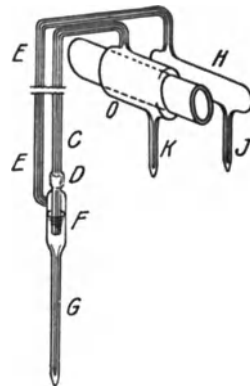


Abb. 57. Apparat nach E. WARBURG zum Studium stiller Entladungen

Eine andere Anordnung benutzten F. FISCHER und F. BRAEHMER, um die Bedingungen für die Ozonbildung im Licht zu untersuchen.² In der Quecksilberlampe aus Quarzglas war eine an ultravioletter Strahlung reiche Lichtquelle gegeben. FISCHER und BRAEHMER belichteten den Sauerstoff in einem Quarzgefäß, das im Innern einer Quecksilberlampe hing, deren Lichtbogen zwischen einer Quecksilberkathode und einer das Ozonrohr umgebenden ringförmigen Eisenanode brannte. Trotz der äußeren Wasserkühlung gelang es nicht, die Temperatur im Innern des Quarzgefäßes unter 270° herabzudrücken. Diese Temperatur ist zwar bei weitem zu niedrig, als daß im thermischen Gleichgewicht eine merkbare Spur von Ozon vorhanden sein könnte, sie ist aber andererseits — bei der Reaktionsfähigkeit des Ozons — bereits so hoch, daß Gleichgewichtseinstellung momentan erfolgt, daß also durch die ultraviolette Strahlung entstehendes Ozon sofort zerstört wird. Führt man aber in das Innengefäß ein von Wasser durchströmtes Kühlrohr ein und treibt den Sauerstoff durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen dem Kühlrohr und der inneren Quarzwand entlang, so ist eine mit abnehmender Temperatur des Kühlwassers (bis zu 0,25%) ansteigende Ozonisierung zu erreichen. Die Temperatur ist dabei natürlich ganz undefiniert (auf die Länge von 1 mm findet ein Temperaturabfall von mehreren hundert Grad von der heißen Quarzwand zur Wand des Kühlers statt). Deshalb läßt sich auch der Einfluß der Lichtintensität, die durch Steigerung der Lampenstromstärke erhöht wird, nur in engen Grenzen untersuchen, weil mit zunehmender Stromstärke die Erhitzung der Quarzwand und damit die Zerfallgeschwindigkeit des Ozons ansteigt.

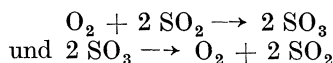
¹ Ann. d. Phys. (4) 20, 1033 (1906).

² ZS. f. phys. Chem. 70, 110 (1910).

23. Das Schwefeltrioxydgleichgewicht. Bei der Belichtung von SO_3 fanden A. COEHN und H. BECKER¹ eine Zersetzung in SO_2 und O_2 , die bis zu einem stationären Endzustand verlief. Derselbe Endzustand wurde durch Belichten eines Gemisches von 2SO_2 und O_2 erreicht. Der stationäre Zustand ist also von beiden Seiten erreichbar. Versuche mit wechselnden Konzentrationsverhältnissen der Reaktionsteilnehmer ergaben, daß das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{SO}_2]^2}{[\text{SO}_3]^2}$$

anwendbar ist. Wie stark der stationäre Zustand im belichteten System unter den bei den Versuchen herrschenden Bedingungen von dem thermischen Gleichgewicht verschieden ist, ersieht man daraus, daß bei 45° Schwefeltrioxyd praktisch unzersetzt ist, während bei derselben Temperatur im Licht im stationären Zustand mehr als 35% zerfallen waren. Vergrößerung der Lichtintensität bewirkt eine verstärkte Zersetzung des Trioxyds. Bei konstanter Lichtintensität ändert sich der stationäre Zustand nicht, wenn die Temperatur zwischen 50° und 800° variiert wird. Die Temperaturkoeffizienten der beiden Lichtreaktionen



sind also gleich.

Die von COEHN und BECKER benutzte Apparatur gibt Abb. 58 wieder. Der Vorteil gegenüber der Lampe von FISCHER und BRAEHMER besteht darin, daß sie im Reaktionsraum eine weitgehende Unabhängigkeit von der Temperatur

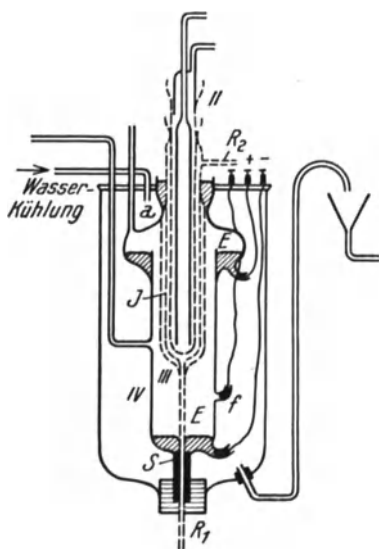


Abb. 58. Quarzquecksilberlampe nach A. COEHN und H. BECKER. *EE* Quecksilberelektroden, *f* Hilfelektroden zur Zündung der Lampe

des Lampenraumes ermöglicht. Die Quarzteile sind in Abb. 58 durch durchbrochene Linien angedeutet. Das doppelwandige Vakuumquarzgefäß II, III ist unten bei *S* mit Hilfe einer Sieglackkittung, oben bei *a* durch einen Quecksilberschliff in das Glasgefäß IV eingesetzt. Unten bei *E* und oben in der kugelförmigen Erweiterung befindet sich Quecksilber, das untere bildet die Kathode, das obere die Anode. Die Zündung geschieht mit Hilfe eines Induktoriums, das an den seitlich eingeschmolzenen Platindraht *f* und die Kathode gelegt wird. Die Lampe brennt mit einer Spannung von etwa 25 Volt und ist für Stromstärken von 4 bis 10 Ampère benutzbar. Für die Belichtung strömender Gase wird in das Quarzgefäß II, III das unten geschlossene Quarzrohr *J* gebracht, in welches für die Zu- und Abführung der Gase eine Anordnung aus Glas nach Art einer Gaswaschflasche eingesetzt werden kann. Beliebige Temperaturen unter 100°C im Innern können dadurch hergestellt werden, daß man Wasser (das für die in Betracht kommenden Wellenlängen voll-

kommen durchlässig ist) von der gewünschten Temperatur unten bei R_1 eintreten und oben bei R_2 austreten läßt. Ohne Kühlung nimmt der Innenraum durch die Lampenwärme eine Temperatur von etwa 150° an.

¹ ZS. f. Elektrochem. 13, 545 (1907); Zeitschr. f. phys. Chem. 70, 80 (1909).

24. Halogenwasserstoffe. Nachdem es beim Schwefeltrioxyd gelungen war, einen photochemischen stationären Zustand zu erreichen, wurde ein solcher von A. COEHN und A. WASSILJEWA auch beim Chlorknallgas aufgefunden und später von A. COEHN und STUCKARDT¹ näher untersucht. Chlorknallgas wurde durch ein im zentralen Teil der Quarzlampe befindliches Quarzrohr mit kapillaren Ansätzen geleitet. Die für die Ableitung des Gases dienende Kapillare war geschwärzt, um die am Tageslicht mögliche Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte zu verhindern. Die die Zersetzung bewirkenden Wellenlängen sind die kürzesten vom geschmolzenen Quarz noch eben durchgelassenen. Außer der Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasserstoff untersuchten COEHN und STUCKARDT auch die Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff. Auch bei diesen beiden Systemen wurden von beiden Seiten her erreichbare stationäre Zustände aufgefunden. Besonders hingewiesen sei auf das Ergebnis, daß es möglich ist, aus dem Verlaufe der Absorptionskurven der Halogene und der Halogenwasserstoffe mit zunehmender Dicke Schlüsse auf die Lage der photochemischen Gleichgewichte in den verschiedenen Wellengebieten zu ziehen. Zwar kann ein Stoff nur dann in Reaktion treten, wenn er Licht absorbiert, aber dieser Satz ist, wie schon erwähnt, nicht umkehrbar, d. h. das Gesetz von GROTHUS gibt eine für den photochemischen Umsatz zwar notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Nun wies LUTHER² darauf hin, daß Stoffe mit steiler Absorptionskurve in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind als Stoffe mit langsam abfallender und breiter Absorptionskurve; der flache Abfall deutet nach seiner Ansicht auf „thermische“ Absorption. Die Versuchsergebnisse von COEHN und STUCKARDT stehen mit diesen Überlegungen in Einklang. Die Bestimmung der Absorption der Halogene und Halogenwasserstoffe ergab z. B., daß Jodwasserstoff in Quarzglas in einer Schicht von 0,4 cm von 220 bis 254 $\mu\mu$ absorbiert, Jod dagegen von 220 bis 224 $\mu\mu$. Setzt man die Breite der hier absorbierten Spektralgebiete proportional den absorbierten Lichtintensitäten, so kann man aus dem Verhältnis dieser Zahlen auf eine weitgehende Zersetzung schließen. In der Tat ergab sich bei Belichtung mit der Quecksilberlampe ein Gleichgewichtszustand bei 92,29 % Zersetzung (s. Tabelle 15).

Da das Jod eine mit zunehmender Schichtdicke nach längeren Wellenlängen viel flacher abfallende Absorptionskurve zeigt als der Jodwasserstoff, ist anzunehmen, daß Jod etwa von 254 $\mu\mu$ aufwärts nur thermisch absorbiert, während die Absorptionskurve des Jodwasserstoffes in diesem Gebiete viel steiler abfällt. In Übereinstimmung hiermit ergaben die Versuche, daß das Gleichgewicht des Jodwasserstoffes in Glas und Uviolglasröhren, die kurzwelliges Licht $\lambda < 254 \mu\mu$ nicht mehr durchlassen, bei vollständiger Zersetzung liegt. Aus demselben Grunde muß die Belichtung von äquivalenten Wasserstoff-Jodmengen in Quarzröhren unter steigendem Druck nicht etwa, wie die Betrachtung der Absorptionsgrößen allein erwarten ließe, eine größere Ausbeute an Jodwasserstoff ergeben, sondern unter Berücksichtigung des Absorptionsverlaufes das Entgegengesetzte. So erfolgt für HBr bei Bestrahlung im Quarzgefäß ($\lambda > 220 \mu\mu$) quantitative Bildung, bei Bestrahlung unter Jenaer Glas ($\lambda > 300 \mu\mu$) quantitative Zersetzung; bei Bestrahlung durch Uviolglas ($\lambda > 254 \mu\mu$) sind im stationären Zustand HBr, H₂ und Br₂ vorhanden. Auch HCl zeigt ein den Überlegungen entsprechendes Verhalten:

¹ ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

² R. LUTHER, Photochemie in „Kultur der Gegenwart“ (Leipzig 1913), S. 327. ZS. f. Elektrochem. 14, 452 (1908).

Tabelle 15. Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe im Licht der Quecksilberlampe

	In Quarzglas $\lambda > 220 \mu\mu$		In Uviolglas $\lambda > 254 \mu\mu$		In Jenaer Glas $\lambda > 300 \mu\mu$	
	Bildung %	Zersetzung %	Bildung %	Zersetzung %	Bildung %	Zersetzung %
HJ.....	7,60	92,30	0	100	0	100
HBr.....	0	100,00	80	20	100	0
HCl.....	99,58	0,42	100	0	100	0

25. Anthracen-Dianthracen-Gleichgewicht. Belichtet man Lösungen von Anthracen, so tritt Polymerisation ein, es entsteht Dianthracen. Lichtempfindlich ist nur die Polymerisation, der Zerfall des Dianthracens tritt im Dunkeln ein. Bei gegebener Temperatur hängt daher der erreichte Endzustand nur von der Lichtintensität ab. Nach LUTHER und WEIGERT¹ ist die Depolymerisation bei allen Temperaturen monomolekular und hat einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten (etwa 2,8 pro 10⁰). Bei vollständiger Lichtabsorption ist die lichtempfindliche Polymerisation von der nullten Ordnung, für nicht vollständige Absorption von der Ordnung Null bis Eins. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ist etwa 1,1 pro 10⁰. Verschiedene Lösungsmittel wie Phenetol, Anisol und Xylol beeinflussen sowohl die Geschwindigkeit als auch das Gleichgewicht. Bei konstanter Temperatur ist die Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens der absorbierten Lichtenergie, die Zerfallgeschwindigkeit der Menge gebildeten Dianthracens proportional, so daß der stationäre Zustand durch die Gleichung

$$k_{\text{licht}} \cdot J_{\text{abs}} = k_{\text{dunkel}} \cdot [\text{Dianthracen}]$$

$$\text{oder } [\text{Dianthracen}] = J_{\text{abs}} \cdot \frac{k_{\text{licht}}}{k_{\text{dunkel}}}$$

wiedergegeben wird. Da die Temperaturkoeffizienten der Licht- und der Dunkelreaktion die Werte 1,1 bzw. 2,8 haben, nimmt die im stationären Zustand vorhandene Dianthracenkonzentration pro 10⁰ im Verhältnis 1,1 : 2,8 ab.

VI. Zusammenstellung der wichtigsten Lichtreaktionen

In der folgenden Übersicht sind nur die wichtigsten anorganischen und organischen Lichtreaktionen zusammengestellt. Auf Vollständigkeit ist von vornherein verzichtet worden, und zwar sowohl in bezug auf die Zahl der photochemischen Vorgänge selbst, als auch auf die Zahl der Literaturangaben der hier angeführten Reaktionen. Jedoch sind nach Möglichkeit stets die neuesten Literaturstellen mitgeteilt, sowie solche Arbeiten, die sich durch reichliche Angabe älterer Untersuchungen auszeichnen, so daß auch ältere Literatur leicht gefunden werden kann. Die Einteilung in anorganische und organische Lichtreaktionen bedarf keiner Begründung. Unvollkommener ist die Unterteilung des anorganischen Teiles nach einzelnen Elementen. Dabei ließ sich eine gewisse Willkür nicht vermeiden. So sind z. B. die Acide sämtlich beim Stickstoff, aber nicht bei den einzelnen Metallen aufgeführt, Wasser und Wasserstoff-superoxyd beim Sauerstoff, die Alkalihalogenide bei den Alkalien usw. Die Einteilung der organischen Reaktionen ist wie üblich (J. PLOTNIKOW, Lehrb. d.

¹ ZS. f. phys. Chem. 51, 297 (1905); 53, 385 (1905); 62, 454 (1908). Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 859 (1909).

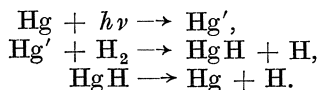
allg. Photochemie; J. HOUBEN, Abschnitt „Belichten“ in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie) nach rein chemischen Gesichtspunkten vorgenommen worden, wie es auch dem Charakter der meist auf präparative Ziele gerichteten Arbeiten entspricht.

Bei der Zusammenstellung der anorganischen Reaktionen bot die umfangreiche Übersicht in J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, und J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. allg. Photochemie, die Grundlage, vor allem in den älteren Literaturangaben, die, soweit nicht besonders angegeben, noch einmal nachgeprüft sind. Bei der Abfassung des organischen Teiles wurde die sehr eingehende Zusammenstellung von J. HOUBEN (Abschnitt „Belichten“ in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie) und die reichhaltige Übersicht von FRANZ BACHÉR: „Chem. Reaktionen org. Körper im ultrav. Licht und im Licht der Sonne“ (Handb. d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 2) benutzt.

A. Anorganische Lichtreaktionen

26. Wasserstoff. Wasserstoff wird nach BENNETT und J. G. THOMPSON¹ im ultravioletten Licht „aktiviert“ und reduziert ZnO.

Atomarer Wasserstoff wird gebildet, wenn Wasserstoff mit Quecksilberdampfzusatz mit der Linie 253,7 $\mu\mu$ des Hg-Bogens belichtet wird^{2 3 4 5 6 7 8}. Die Hg-Atome absorbieren die Strahlung und geben die Anregungsenergie bei Zusammenstoßen mit H₂-Molekülen ab, wobei das Wasserstoffmolekül in die Atome dissoziiert. Nach COMPTON, TURNER und PROCTER⁴ verläuft die Reaktion in den Stufen



Der auf diese Weise photochemisch gebildete atomare Wasserstoff ermöglicht eine Anzahl chemischer Reaktionen. Kohlenoxyd⁷ gibt in komplizierter Reaktion HCHO, feste Kondensationsprodukte des Formaldehyds und Methan. CO₂ reagiert nicht.⁷ N₂O und C₂H₄ werden reduziert.⁷ Stickstoff reagiert nicht.⁷ Kupferoxyd^{2 3} wird zu Cu, Wolframtrioxyd zu WO₂ reduziert.^{3 5} Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff^{9 10} reagieren unter H₂O₂- und H₂O-Bildung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um so größer, je höher — bei konstantem Sauerstoffdruck — der Wasserstoffdruck ist.¹⁰ Erhöhung des Sauerstoffdruckes und zugesetztes Ar hemmen die Reaktion wegen der bei Zusammenstoßen mit O₂ bzw. Ar chemisch nutzlos verbrauchten Anregungsenergie des Hg.¹⁰ Das Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei 45°C bei O₂ = 0,01 mm, H₂ = 0,6 bis 0,7 mm.¹⁰ Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Mischungsverhältnissen O₂:H₂ = 1:2 bis zum Ende der Reaktion konstant.¹¹ Primär

¹ BENNETT und J. G. THOMPSON, ZS. f. Elektrochem. 22, 233 (1915).

² G. CARIO und J. FRANCK, ZS. f. Phys. 11, 161 (1922).

³ DUFFENACK und K. T. COMPTON, Phys. Rev. (2) 23, 583 (1924).

⁴ K. T. COMPTON, TURNER und PROCTER, Phil. Mag. (6), 48, 360 (1924).

⁵ K. T. COMPTON, TURNER und MC CURDY, Phys. Rev. 24, 597 (1924).

⁶ SENFLEBEN, ZS. f. Phys. 32, 922 (1925); 33, 871 (1925).

⁷ H. S. TAYLOR und MARSHALL, Journ. phys. Chem. 29, 1140 (1925).

⁸ E. MEYER, ZS. f. Phys. 37, 639 (1926).

⁹ DICKINSON, Proc. nat. Acad. Washington, 10, 409 (1924).

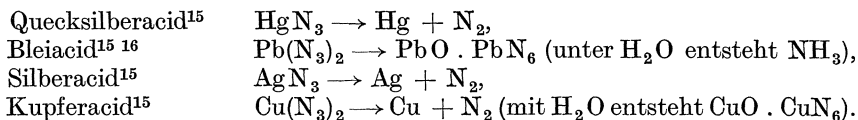
¹⁰ MITCHELL, Proc. nat. Acad. Washington, 11, 458 (1925).

¹¹ A. L. MARSHALL, Journ. phys. Chem. 30, 34 (1926).

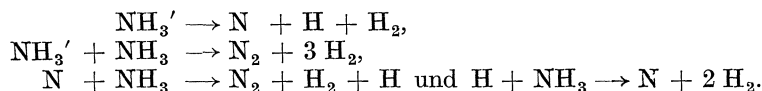
bildet sich H_2O_2 , das erst in sekundärer Reaktion H_2O gibt.^{12 13} Ohne Hg-Zusatz bildet sich im kurzwelligen Ultraviolett nur O_3 , aber kein H_2O .¹³

27. Stickstoff. Stickstoffwasserstoffsäure N_3H wird durch das Licht zersetzt.¹⁴

Photochemisch gespalten werden auch die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure:



Ammoniak wird im ultravioletten Licht in die Komponenten gespalten.^{17 18} Die Bildung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff tritt im Quarz-ultraviolett nicht ein,¹⁹ wird aber durch beigemischtem Hg-Dampf, der als optischer Sensibilisator wirkt, ermöglicht.²⁰ Die Prüfung des Äquivalentgesetzes bei der Ammoniakphotolyse ergab eine Ausbeute von 1 Molekül NH_3 pro 4 absorbierte Quanten.²¹ Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei Belichtung mit den Zinklinien 202,5 und 214,0 $\mu\mu$ zwischen 900 mm und 5 mm Druck vom Druck unabhängig.²² Bei 500° ist sie neunmal so groß wie bei 20°, zur Zersetzung eines Moleküls werden bei 20° C etwa 2,5, bei 500° ungefähr 0,3 Quanten benötigt.²³ An die Aufnahme eines Lichtquants schließen sich also Dunkelreaktionen an, die W. KUHN so formuliert:

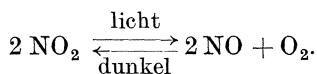


Bei Gegenwart von Sauerstoff wird NH_3 zu $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ und NH_4NO_3 oxydiert.^{24 25}

Stickoxyd NO wird im kurzwelligen U.-V. in $\text{N}_2\text{O} + \text{O}$ zersetzt.²³

Stickoxydul N_2O wird im kurzwelligen U.-V. in $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ zersetzt.²⁶ Bei Gegenwart von H_2 und Hg als Sensibilisator entsteht bei Belichtung mit $\lambda = 254 \mu\mu$ Wasser.²⁷

Stickstoffdioxid NO_2 wird in $\text{NO} + \text{O}_2$ gespalten. Bei Bestrahlung mit der Quarzlampe erhält man ein Gleichgewicht²⁸



¹² K. F. BONHOEFFER und LOEB, ZS. f. phys. Chem. 119, 474 (1926).

¹³ H. S. TAYLOR, A. L. MARSHALL und J. R. BATES, Nature 117, 267 (1926).

¹⁴ GLEU, ZS. f. Phys. 38, 176 (1926).

¹⁵ WÖHLER und KRUPKO, Chem. Ber. 46, 2045 (1913).

¹⁶ CURTIUS, Chem. Ber. 24, 334 (1891).

¹⁷ E. REGENER, Berl. Akad. Ber. 1904, 1228.

¹⁸ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913); 150, 1327, 1517, 1690 (1910).

¹⁹ A. COEHN und G. PRIGENT, ZS. f. Elektrochem. 20, 275 (1914).

²⁰ W. A. NOYES, Journ. Am. Chem. Soc. 47, 1003 (1925).

²¹ E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1911, 746.

²² W. KUHN, C. r. 177, 956 (1923).

²³ W. KUHN, C. r. 178, 708 (1924).

²⁴ W. BIEBER, Ann. d. Phys. 39, 1334 (1911).

²⁵ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 152, 522 (1911).

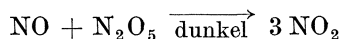
²⁶ E. WARBURG und E. REGENER, Berl. Ak. Ber. 1904, 1228.

²⁷ TAYLOR, ZS. f. phys. Chem. 120, 183 (1926).

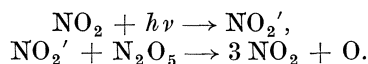
²⁸ R. G. W. NORRISH, Journ. Chem. Soc. London, 1927, 761; Nature 119, 123 (1927).

Die Zersetzung ist bimolekular, Zusätze von O_2 und NO hemmen die Reaktion, bei Wasserstoffzusatz wird kein Wasser gebildet.²⁸

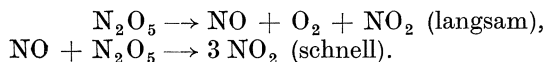
Stickstoffpentoxyd N_2O_5 wird in reinem Zustand durch Strahlen der Wellenlängen 1400 bis $400 \mu\mu$ nicht zersetzt.²⁹ Die bei Zusatz von NO_2 eintretende Zersetzung bei $\lambda = 460 \mu\mu$ ist nach R. G. W. NORRISH²⁸ als Dunkelreaktion aufzufassen, indem das NO_2 photochemisch in $NO + O_2$ zersetzt wird und das NO im Sinne der Gleichung



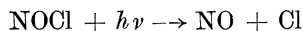
wirkt. Nach FAZEL und KARRER^{29 30} wirkt das NO_2 als optischer Sensibilisator:



Die durch NO_2 sensibilisierte Zersetzung des N_2O_5 wird durch O_2 , N_2 - oder H_2 -Zusätze nicht beeinflusst. Brom wirkt auf den Zerfall nicht katalytisch. Nach BUSSE und F. DANIELS³¹ verläuft die Reaktion nach dem Schema



Nitrosylchlorid $NOCl$ wird im Bereich der Wellenlängen 520 bis $440 \mu\mu$ zersetzt.³² Bei $470 \mu\mu$ werden etwa zwei Quanten zur Zersetzung eines $NOCl$ verbraucht. Wahrscheinlich ist der Zerfall



monomolekular, daneben treten aber Reaktionen auf, die zur Rückbildung von $NOCl$ führen.

Salpetrige Säure HNO_2 wird im Licht zersetzt, NO -Zusätze hemmen die Reaktion.³³ Wässrige Ammoniumnitritlösung wird nach BERTHELOT und GAUDECHON³⁴ zersetzt unter N_2 -Entwicklung, M. HOLMES³⁵ konnte diese Angabe nicht bestätigen.

Salpetersäure HNO_3 im Damp fzustand wird in NO_2 , H_2O und O_2 zersetzt,³⁶ Kaliumnitrat in wässriger Lösung zu Nitrit reduziert,^{37 38} dabei wird O_2 abgespalten.

Ammoniumrhodanid NH_4CNS in konzentrierter wässriger Lösung wird im Quarzlicht schnell rot, die Färbung verschwindet im Dunkeln wieder und entsteht von neuem bei weiterer Belichtung.^{39 40}

²⁹ C. S. FAZEL und S. KARRER, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 2837 (1926).

³⁰ DANIELS und JOHNSTON, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 72 (1921).

³¹ W. F. BUSSE und F. DANIELS, Journ. Am. Chem. Soc. 49, 1257 (1927).

³² E. W. BOWEN und J. F. SHARP, Journ. Chem. Soc. London 127, 1026 (1925).

³³ MUCKERIJ und DHAR, ZS. f. Elektrochem. 31, 255 (1925).

³⁴ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 152, 522 (1911).

³⁵ M. HOLMES, Journ. Chem. Soc. London, 1926, 1898.

³⁶ VALEY und MANLEY, Phil. Trans. 191, 365 (1898). REYNOLDS und TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London 161, 131 (1912).

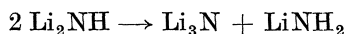
³⁷ M. THIELE, ZS. f. angew. Chem. 22, 2472 (1909).

³⁸ E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 1228.

³⁹ R. E. LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1899, 49.

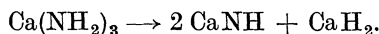
⁴⁰ M. HOLMES, Journ. Chem. Soc. London 129, 1690 (1926).

Lithiumimid Li_2NH wird im Sonnenlicht nach dem Schema



in Nitrid und Amid zersetzt.⁴¹

Tricalciumamid $\text{Ca}_3(\text{NH}_2)_3$ wird unter Bildung von Imid und Hydrid schwarz.⁴¹



28. Phosphor. Gelber Phosphor wandelt sich im blauen, violetten und ultravioletten Licht in roten Phosphor um.^{42 44} Die Umwandlung tritt auch in Lösungen von CS_2 ein.⁴³

Phosphorwasserstoff PH_3 wird im ultravioletten Licht in roten Phosphor und Wasserstoff zersetzt.⁴⁵ Nach anderen Angaben bildet sich nicht roter, sondern gelber Phosphor.⁴⁶

29. Arsen. Die gelbe Form des Arsen wird durch violette und ultraviolette Strahlen in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile graue Form übergeführt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur ab, ist aber bei -190° noch beträchtlich.^{47 48 49 50} Aus der Lösung von As in CS_2 scheidet sich am Tageslicht eine rotbraune Form ab. Bei Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff wird metallisches As oxydiert, im trockenen Zustand bleibt die Oxydation aus.⁵¹

Arsenwasserstoff AsH_3 wird im Quarzlampe Licht in Arsen und Wasserstoff zersetzt.^{52 53}

Realgar As_2S_2 erleidet bei Belichtung nach LE SAGE⁵⁴ eine Umwandlung, nach WEIGEL⁵⁵ zerfällt es an der Luft in As_2O_3 , As_2S_3 und As_4S_3 .

30. Antimon. Die gelbe Form des Antimon geht bei Belichtung in die schwarze Form über.^{56 57} Die Oxydation von Antimon wird durch Licht beschleunigt.⁵⁸

Antimonwasserstoff SbH_3 mit Schwefeldampf zusammen belichtet, gibt Antimonsulfid Sb_2S_3 und H_2S .⁵⁹ Auch reiner Antimonwasserstoff zerfällt bei

⁴¹ DAFERT und MICKLAUZ, Monatshefte f. Chemie 33, 63 (1912).

⁴² GIRAN, ZS. f. phys. Chem. 50, 489 (1924); C. r. 136, 677 (1903).

⁴³ LALLEMAND, Fortschr. d. Phys. 1870, 400.

⁴⁴ A. STOCK, SCHRADER und STAMM, Chem. Ber. 45, 1514 (1912).

⁴⁵ A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

⁴⁶ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913).

⁴⁷ H. ERDMANN und M. v. UNRUH, ZS. f. anorg. Chem. 34, 437 (1902).

⁴⁸ GIRAN, ZS. f. phys. Chem. 50, 489 (1904).

⁴⁹ STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 37, 4572 (1904).

⁵⁰ STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 38, 966 (1905).

⁵¹ PANZER, Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1902, Chem. Centralbl. 1903, II, 821.

⁵² D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913).

⁵³ A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

⁵⁴ LE SAGE, Allg. Journ. f. Chem. 10, 115 (1803).

⁵⁵ WEIGEL, Tschemaks petrogr. Mitt. 38, 288 (1925).

⁵⁶ STOCK und GUTTMANN, Chem. Ber. 37, 898 (1904).

⁵⁷ STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 38, 3837 (1905).

⁵⁸ SCHÖNBEIN, Fortschr. d. Phys. 1850, 522.

⁵⁹ SPILLER, Fortschr. d. Phys. 1876, 621.

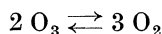
Belichtung. Der Zersetzung wirkt die thermische Wiedervereinigung entgegen, so daß man bei Belichtung einen stationären Zustand erhält.⁶⁰

31. Wismut. Wismuttrioxyd⁶¹ Bi_2O_3 und auf Papier aufgetragenes basisches Wismutnitrat⁶² $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ werden im Licht dunkel gefärbt.

Wismuttrichlorid BiCl_3 , das auf Papier aufgestrichen ist, wird braun gefärbt. Die Reaktion wird durch Zusätze von Leim, Zucker, Oxalsäure und anderen organischen Substanzen beschleunigt.⁶³

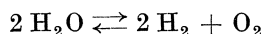
Wismutoxychlorid BiOCl wird ebenfalls im Licht dunkel.⁶⁴

32. Sauerstoff. Ozon O_3 wird bei Bestrahlung von Sauerstoff mit kurzwelligem ultraviolettem Licht ($\lambda < 200 \mu\mu$) gebildet.^{65 66 67} Längere Wellenlängen ($\lambda = 214$ bis $260 \mu\mu$) bewirken den Zerfall von Ozon, so daß im unzerlegten Licht einer Quarzlampe bei Belichtung von Sauerstoff ein stationärer Zustand



eintritt, der auch von der Ozonseite her erreicht werden kann.^{68 69} Die Zersetzung des Ozons im ultravioletten Licht erfolgt mit einer Ausbeute von 2 Molekülen pro absorbiertes Quant. Im roten Spektralgebiet zerfällt Ozon ebenfalls (Schwerpunkt der Absorption bei $620 \mu\mu$),⁷⁰ die Zersetzung wird durch Zusätze von He, Ar und O_2 gehemmt.⁷⁰ Für die übrigen Wellenlängen kann der Ozonzerfall durch Beimischen von Cl_2 sensibilisiert werden.^{71 72 73} (Über den Mechanismus der Reaktion vgl. S. 85 f.)⁷⁴

Wasser H_2O , flüssig, wird bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht teilweise in H_2 und H_2O_2 zersetzt.⁷⁵ Wasserdampf wird im Licht der Quarzlampe in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten.^{76 77 78 79} Da Wasserstoff und Sauerstoff andererseits sich im ultravioletten Licht zu Wasser vereinigen, erhält man im Quarzlampe Licht einen stationären Zustand:⁸⁰



Die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff kann durch Zusatz von Chlor

⁶⁰ A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektr. 16, 264 (1910).

⁶¹ SENEBIER, Chem. Lichtwirkungen, Dtsch. Ausg. 1785, zitiert nach PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photoch.

⁶² SCHNEIDER, Journ. f. prakt. Chemie 23, 76 (1881); 44, 23 (1891).

⁶³ LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1894, 49.

⁶⁴ W. HERZ, ZS. f. anorg. Chem. 36, 346 (1903).

⁶⁵ W. NERNST, 1. Jahresvers. d. dtsh. Elektrochem. Ges. 1898, 38.

⁶⁶ P. LENARD, Wied. Ann. 51, 232 (1900), Ann. d. Phys. 1, 403 (1900).

⁶⁷ E. GOLDSTEIN, Chem. Ber. 36, 3042 (1903).

⁶⁸ E. WARBURG, Ber. d. Ak. Berlin 1903, 1015; 1904, 1229; 1912, 216; 1913, 644; Jahrb. d. Radioakt. 6, 181, 1909, Ann. d. Phys. 9, 1302 (1902), 13, 464 (1904).

⁶⁹ E. REGENER, Ann. d. Phys. (4) 20, 1033 (1906).

⁷⁰ G. KISTIAKOWSKI, ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1926).

⁷¹ F. WEIGERT, ZS. f. Elektrochem. 14, 591 (1908).

⁷² G. KISTIAKOWSKI, vgl. Ann. 70.

⁷³ A. J. ALLMAND, ZS. f. phys. Chem. 120, 245 (1926).

⁷⁴ R. O. GRIFFITH und A. Mc KEOWN, ZS. f. phys. Chem. 120, 236 (1926).

⁷⁵ M. KERNBAUM, C. r. 148, 705 (1909).

⁷⁶ F. FISCHER und BRAEMER, Phys. ZS. 6, 576 (1905), Ber. 79, 958 (1906).

⁷⁷ H. THIELE, Ber. 40, 4914 (1907), ZS. f. angew. Chem. 22, 2472 (1909).

⁷⁸ A. TIAN, C. r. 152, 1483 (1911); 151, 1040 (1911).

⁷⁹ A. COEHN, Chem. Ber. 43, 880 (1910).

⁸⁰ A. COEHN und H. GROTE, NERNST-Festschrift, S. 136 (Halle 1912).

für das sichtbare Spektralgebiet sensibilisiert werden.^{81 82} Die photochemische Ausbeute bei der mit Chlor sensibilisierten Reaktion beträgt 2 Moleküle pro absorbiertes Quant.⁸² Trockenes Gemisch aus H_2 und O_2 reagiert im ultravioletten Licht langsamer als feuchtes.⁸³

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 wird im Licht zersetzt. Die Geschwindigkeit des Zerfalls in Wasser und Sauerstoff ist von geringen Verunreinigungen stark abhängig.^{84 85 86 87} Die photochemische Ausbeute ist infolge sekundärer Reaktionen größer, als das Äquivalentgesetz verlangt.^{88 89}

33. Schwefel. Rhombischer Schwefel geht bei Belichtung in die in CS_2 unlösliche Form über.^{90 91 92 93} Aus Lösungen von Schwefel in CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 und anderen organischen Lösungsmitteln fällt die unlösliche Form bei Belichtung aus.^{94 95} Plastischer Schwefel geht unter dem Einfluß des Lichtes in die kristallinen Modifikationen über.⁹⁶ Wirksam ist besonders blaues und violettes Licht. Im Dunkeln bildet sich die bei der Belichtung verschwindende lösliche Form zurück.⁹⁵ Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Schwefeldampfes wurden von STEUBING,⁹⁷ ROSEN⁹⁸ und DIESTELMEIER⁹⁹ untersucht.

Schwefelwasserstoff H_2S , gasförmig, wird im Licht der Quarzlampe zersetzt.^{100 101} Ultraviolettes Licht bewirkt die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Komponenten.¹⁰² In verdünnter wässriger Lösung wird H_2S (auch Na_2S) zu S oxydiert, rotes Licht ist wirksamer als violettes.¹⁰³

Schwefelkohlenstoff CS_2 wird im Ultraviolett unter Schwefel- und CS -Abscheidung zersetzt.¹⁰⁴ Wirksam sind die Wellenlängen $\lambda < 360 \mu\mu$. Das Maximum der Empfindlichkeit (und der Absorption) liegt bei $313 \mu\mu$.¹⁰⁵ Bei

⁸¹ F. WEIGERT, Ann. d. Phys. (4) 24, 55, 243 (1907).

⁸² E. CREMER, ZS. f. phys. Chem. 128, 285 (1927).

⁸³ H. B. BAKER und M. CARLTON, Journ. Am. Chem. Soc. 127, 1990 (1925); vgl. dagegen A. COEHN und H. TRAMM, Chem. Ber. 56, 455.

⁸⁴ D'ARCY, Phil. Mag. 3, 42 (1902).

⁸⁵ ALLEIN, Journ. Pharm. Chim. 24, 162 (1906).

⁸⁶ BREDIG und MÜLLER v. BERNECK, ZS. f. phys. Chem. 31, 123 (1899).

⁸⁷ F. O. RICE und M. L. KILPATRICK, Journ. phys. Chem. 31, 1507 (1927).

⁸⁸ HENRI und WURMSER, C. r. 156, 1891 (1913), 157, 126. 284 (1913).

⁸⁹ G. KORNFELD, ZS. f. wiss. Phot. 21, 66 (1921).

⁹⁰ BERTHELOT, C. r. 70, 941 (1870).

⁹¹ SMITH, HOLMES und HALL, ZS. f. phys. Chem. 52, 602 (1901).

⁹² WIGAND, ZS. f. phys. Chem. 63, 273 (1908); 65, 442 (1909); 77, 423 (1911); 78, 208 (1911).

⁹³ A. KRUYT, ZS. f. phys. Chem. 64, 513 (1908); 67, 337 (1919).

⁹⁴ LALLEMAND, C. r. 70, 182 (1870).

⁹⁵ J. RANKIN, Journ. d. phys.-chem. Ges. 11, 1 (1907).

⁹⁶ J. POUGET, Journ. Pharm. et Chim. (7), 2, 540 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 458.

⁹⁷ W. STEUBING, Phys. ZS. 14, 887 (1913).

⁹⁸ B. ROSEN, Naturw. 14, 978 (1926); ZS. f. Phys. 43, 69 (1927).

⁹⁹ F. DIESTELMEIER, Phys. Zeitschr. 14, 1000 (1913). ZS. f. wiss. Phot. 15, 18, 33 (1915).

¹⁰⁰ D. BERTHELOT und A. GAUDECHON, C. r. 150, 1517 (1910).

¹⁰¹ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

¹⁰² R. G. W. NORRISH und E. K. RIDEAL, Journ. Chem. Soc. London 125, 2070 (1925).

¹⁰³ CHASTAING, Annal. chim. phys. 11, 145 (1877).

¹⁰⁴ SIDOT, C. r. 74, 179 (1872).

¹⁰⁵ G. BRUHAT und M. PAUTHENIER, C. r. 178, 1536 (1924).

Anwesenheit von H_2O entstehen neben Schwefel Ameisensäure und H_2S .¹⁰⁶ Bei Luftzutritt bewirkt das Licht eine Oxydation zu CO_2 , CO , S und COS .^{107 108}

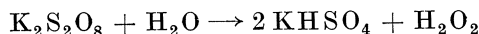
Schwefeldioxyd SO_2 wird im Sonnenlicht und im Licht der Quarzlampe in S und SO_3 zersetzt.¹⁰⁹ Bei starker Trocknung bleibt die Reaktion aus.¹¹⁰ Wirksam ist hauptsächlich Licht der Wellenlängen $\lambda < 313 \mu\mu$.¹¹¹ Durch Sauerstoff wird SO_2 zu Schwefeltrioxyd SO_3 oxydiert.¹¹² Das im Quarzlampenlicht sich einstellende Gleichgewicht¹¹³ ist S. 94 besprochen, die Wellenlängen $\lambda > 250 \mu\mu$ bewirken die Bildung, die kürzeren die Zersetzung des SO_3 .¹¹²

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wird im kurzwelligen Ultraviolett in SO_2 und Cl_2 gespalten, im blauen und violetten Licht vereinigen sich SO_2 und Cl_2 zu SO_2Cl_2 .¹¹⁶

Schweflige Säure H_2SO_3 wird im Licht zu H_2SO_4 ,^{114 115} Na_2SO_3 zu Na_2SO_4 oxydiert.¹¹⁷ Die Oxydation wird durch O_3 beschleunigt, durch CO_2 gehemmt,¹¹⁸ besonders wirksam ist kurzwelliges Ultraviolett.¹¹⁹

Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wird im Licht unter Schwefelabscheidung zersetzt, dabei entsteht Na_2SO_3 .¹²⁰

Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zersetzt sich sowohl im festen Zustand als auch in wässriger Lösung im ultravioletten Licht im Sinne der Gleichung¹²¹



Zusätze von H_2SO_4 , K_2SO_4 und KOH hemmen die Reaktion.¹²²

34. Selen. Amorphes Selen wird im Licht kristallin.¹²³ Aus der kolloiden Lösung des roten Selen in CS_2 , C_6H_6 , CHCl_3 , Alkohol, Phenol, Anthracen usw. scheidet sich im Licht die schwarze Form ab.¹²⁴

Selenwasserstoff H_2Se zerfällt im Licht in H_2 und Se .¹²⁵

Selenige Säure H_2SeO_3 scheidet bei Belichtung mit H_2SO_3 rotes Se aus.¹²⁶

Schwefelselen SeS wird im Licht rot.¹²⁷

¹⁰⁶ LOEW, Fortschr. d. Phys. 1878, 360.

¹⁰⁷ BERTHELOT, C. r. 126, 1060 (1898).

¹⁰⁸ SMITS, Journ. Chem. Soc. 89, 142 (1908).

¹⁰⁹ MORREN, C. r. 69, 397 (1870). Ann. chim. phys. (4), 21, 323 (1870).

¹¹⁰ A. COEHN, ZS. f. Elektrochem. 13, 545 (1907).

¹¹¹ R. A. HILL, Transact. Faraday Soc. 20, 107 (1924).

¹¹² BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 150, 1517.

¹¹³ A. COEHN und H. BECKER, ZS. f. phys. Chem. 70, 106 (1909). Chem. Ber. 43, 130, 880 (1910).

¹¹⁴ CHASTAING, Annal. chim. phys. 11, 145 (1877).

¹¹⁵ MORREN, C. r. 69, 397 (1870).

¹¹⁶ LEBLANC, ANDRICH und KANGSO, ZS. f. Elektrochem. 25, 229 (1919);

TRAUTZ, Chem. Ztg., 39, 100 (1915).

¹¹⁷ MATHEWS, J. H. und L. DEWY, Journ. phys. Chem. 17, 211 (1913).

¹¹⁸ R. B. MASON und J. H. MATHEWS, Journ. phys. Chem. 30, 414 (1926).

¹¹⁹ A. J. ALLMAND und R. E. W. MADDISON, Journ. Chem. Soc., London 1927 (650).

¹²⁰ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 150, 1517 (1910).

¹²¹ J. L. R. MORGAN und R. H. CRIST, Journ. Am. chem. Soc. 49, 16 (1927).

¹²² J. L. R. MORGAN und R. H. CRIST, Journ. Am. chem. Soc. 49, 960 (1927).

¹²³ J. PUGNET, Journ. Pharm. et Chim. (7), 2, 540 (1910). Chem. Zentralbl. 1911, I, 458.

¹²⁴ A. POCCHETTINO, Atti Accad. d. Lincei, 20, I, 428 (1911).

¹²⁵ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

¹²⁶ Nach Angabe in J. PLOTNIKOW, Photochemie, S. 436, von BERZELIUS entdeckt.

¹²⁷ GUTBIER und LOHMANN, ZS. f. anorg. Chem. 12, 125 (1904).

35. Tellur. Tellurkohlenstoff CTe_2 in Schwefelkohlenstoff gelöst, zerfällt im Licht in C und Fe.¹²⁸

Tellursäure wird bei Anwesenheit von Oxalsäure, Oxysäuren und Alkoholen zu Tellur reduziert.¹²⁹

36. Chlor. Chlor wird bei Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 499,5 \mu\mu$ in ein normales und ein angeregtes Chloratom gespalten^{130 131} (vgl. S. 72). Bei manchen photochemischen Reaktionen wirkt Chlor als optischer Sensibilisator¹³² (vgl. S. 77 und 85).

Chlormonooxyd Cl_2O , gasförmig, wird im blauen und violetten Licht in Chlor und Sauerstoff gespalten.^{133 134} Die photochemische Ausbeute beträgt etwa 2 Moleküle Cl_2 /Quant ($\lambda = 436 \mu\mu$),^{134 135} es ist gleichgültig, ob die Strahlung vom Cl_2O oder vom Cl_2 absorbiert wird. Die Reaktion ist also durch Cl_2 sensibilisiert.¹³⁵ Eingehende Untersuchung über die Zerfallsgeschwindigkeit s. Anm. 135. Die Zersetzung tritt auch in Tetrachlorkohlenstofflösungen ein,¹³⁶ die photochemische Ausbeute beträgt 0,8 bis 0,9 Moleküle Cl_2 pro Quant ($\lambda = 445 \mu\mu$).

Chlordioxyd, ClO_2 , gasförmig, scheidet beim Belichten eine rote ölige Flüssigkeit aus, die allmählich farblos wird.^{137 138} Die Flüssigkeit besteht aus Chlorhexoxyd Cl_2O_6 . In Tetrachlorkohlenstofflösung wird ClO_2 in Chlor und Sauerstoff zersetzt.¹³⁹ Die photochemische Ausbeute beträgt ($\lambda = 445 \mu\mu$) etwa 0,9 Moleküle Cl_2 /Quant.

Chlorhexoxyd, Cl_2O_6 , bildet sich bei Belichtung von gasförmigem ClO_2 mit blauem Licht und bei Belichtung von Ozon-Chlorgemischen mit rotem, nicht mit blauem Licht. (Das rote Licht wird vom Ozon absorbiert).

Chlorwasserstoff, HCl , wird bei Belichtung der nicht besonders sorgfältig getrockneten Gase im sichtbaren Licht gebildet. Die ersten Untersuchungen stellten BUNSEN und ROSCOE¹⁴⁰ an. Sauerstoff, NH_3 , NO_2 , ClO_2 , NCl_3 wirken hemmend.^{141 142} Die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung im sichtbaren Licht läßt sich nach BODENSTEIN und DUX¹⁴³ durch die Formel

$$\frac{d [2 \text{HCl}]}{dt} = k \cdot \frac{J_0 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]}$$

darstellen; diese Formel ist als Näherungsformel zu betrachten.^{144 145 146} Die beson-

¹²⁸ A. STOCK und H. BLUMENTHAL, Chem. Ber. 44 1832 (1911).

¹²⁹ A. BENRATH, Ber. d. niederrh. Ges. f. Nat. u. Heilk. 1914.

¹³⁰ J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. 120, 144, 1926.

¹³¹ KUHN, ZS. f. Phys. 34, 77 (1926).

¹³² F. WEIGERT, Ann. d. Phys. (4) 24, 55, 243 (1907).

¹³³ BALARD, Ann. Chim. Phys. 57, 225, 1834.

¹³⁴ E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 2328 (1923).

¹³⁵ M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKI, ZS. f. phys. Chem. 116, 371 (1925).

¹³⁶ E. J. BOWEN, Trans. Chem. Soc. 123, 1199 (1923).

¹³⁷ M. BODENSTEIN, P. HARTEG und E. PADEL, ZS. f. anorg. Chem. 147, 233 (1925).

¹³⁸ H. BOOTH und E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 127, 510 (1925).

¹³⁹ E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London 123, 1199 (1923).

¹⁴⁰ BUNSEN und ROSCOE, Ostwalds Klassiker Nr. 34 und Nr. 38 (1892).

¹⁴¹ LUTHER und GOLDBERG, ZS. f. phys. Chem. 56, 43 (1906).

¹⁴² CHAPMAN und MC MAHON, Journ. Chem. Soc. 95, 135, 959, 1717 (1909); 97, 845 (1910).

¹⁴³ BODENSTEIN und DUX, ZS. f. phys. Chem. 85, 297 (1913).

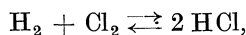
¹⁴⁴ N. THON, Fortschr. d. Chem., Phys. und Physik. Chem., Bd. 18, H. 11.

¹⁴⁵ E. CREMER, ZS. f. phys. Chem. 128, 285 (1927).

¹⁴⁶ A. L. MARSHALL, Journ. phys. Chem. 29, 842, 1453 (1925).

ders große Ausbeute — 10^4 Moleküle HCl/absorb. Quant —^{147 148 149} ist durch die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bedingt, vollkommen trockenes Wasserstoff-Chlorgemisch reagiert im sichtbaren Licht nicht.^{150 151 152} Im ultravioletten Licht ($\lambda < 320 \mu\mu$) vereinigt sich auch weitgehend getrocknetes Chlorknallgas zu Salzsäure,¹⁵² die photochemische Ausbeute beträgt etwa 4 Moleküle HCl pro absorbiertes Quant.^{147 155} Die Rolle, welche der Wasserdampf spielt, ist noch unbekannt.^{153 154}

Im kurzwelligen Ultraviolett ($\lambda < 220 \mu\mu$) wird HCl zersetzt^{155 156 157}, daher erhält man bei Bestrahlung (nicht besonders getrockneten) Chlorknallgases einen stationären Zustand^{157 a}



wenn mit unzerlegtem Licht der Quarzquecksilberlampe gearbeitet wird.

Chlorwasser wird im Licht ausgebleicht, dabei entstehen Salzsäure und Sauerstoff.¹⁵⁸ Die photochemische Ausbeute beträgt bei $365 \mu\mu$ etwa 2 Moleküle pro Quant absorbiertes Lichtes.¹⁵⁹ (Die Ausbeute ändert sich zwischen 313 und $436 \mu\mu$ wenig mit der Wellenlänge.¹⁵⁹) Die Reaktion soll über die Zwischenbildung von HClO_3 verlaufen.¹⁵⁹

Unterchlorige Säure, HClO , in wässriger Lösung, wird in HClO_3 und O zersetzt.¹⁵⁹ Neutrale und alkalische wässrige Lösungen von NaOCl werden im blauen, violetten und ultravioletten Licht in NaCl und O zersetzt.¹⁶⁰ Die Reaktion verläuft praktisch monomolekular.^{160 161}

Chlorsäure, HClO_3 in wässriger Lösung geht im Licht in HClO_4 über.^{162 163} Feste und gelöste Chlorate werden durch ultraviolettes Licht in Chloride und Sauerstoff gespalten, die Natur des Kations ist ohne Einfluß.¹⁶⁴

Perchlorate werden in festem und gelöstem Zustand in Chloride und Sauerstoff zersetzt, die Geschwindigkeit der Zersetzung ist geringer als die der Chlorate.¹⁶⁴

¹⁴⁷ A. COEHN und G. HEYMER, Naturw. 14, 299 (1926).

¹⁴⁸ G. KORNFELD und H. MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925).

¹⁴⁹ A. L. MARSHALL, Journ. phys. Chem. 29, 1453 (1925).

¹⁵⁰ B. BAKER, Journ. Chem. Soc. 65, 611 (1894).

¹⁵¹ A. COEHN und H. TRAMM, Chem. Ber. 56, 458 (1923); ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).

¹⁵² A. COEHN und G. JUNG, Chem. Ber. 56, 696 (1923). ZS. f. phys. Chem. 110, 705 (1924).

¹⁵³ R. G. W. NORRISH, ZS. f. phys. Chem. 120, 205 (1926).

¹⁵⁴ CATHALA, C. R. 181, 33 (1925).

¹⁵⁵ A. COEHN und A. WASSILJEWA, Chem. Ber. 42, 3183 (1909).

¹⁵⁶ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

¹⁵⁷ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 156, 889 (1913).

^{157a} A. COEHN und K. STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

¹⁵⁸ Die ältere Literatur s. bei BENRATH und TUCHEL, ZS. f. wiss. Phot. 13, 383, 1919.

¹⁵⁹ A. L. ALLMAND, P. W. CUNLIFFE und R. E. W. MADDISON, Journ. Chem. Soc. London 130, 655 (1927), 127, 822 (1925).

¹⁶⁰ Mc C. LEWIS, W. CUDMORE und Mc CULLAGH, Journ. Chem. Soc. 101, 2371 (1912).

¹⁶¹ L. SPENCER, Journ. Chem. Soc. 105, 2565 (1914).

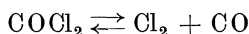
¹⁶² A. POPPER, Lieb. Ann. 227, 161 (1885).

¹⁶³ BRAY, ZS. f. phys. Chem. 54, 463, 560, 731 (1906); ZS. f. anorg. Chem. 48, 217 (1906).

¹⁶⁴ W. OERTEL, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).

Chlorstickstoff, NCl_3 wird im Sonnenlicht zersetzt.¹⁶⁵ In Lösungen (Lösungsmittel Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Perchlormethan) tritt ebenfalls rascher Zerfall bei Belichtung ein.¹⁶⁶

Phosgen, COCl_2 , wird im Licht aus CO und Cl_2 gebildet. Die Geschwindigkeit der Bildung^{167 168 169} ist vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig, jedoch ist der Einfluß des Wasserdampfes bei weitem nicht so stark wie bei der photochemischen Salzsäurebildung aus Chlor und Wasserstoff.¹⁷⁰ Bei Zimmertemperatur und nicht besonders sorgfältig getrockneten Gasen ist die Ausbeute von der Größenordnung 3000 Moleküle pro Quant absorbierte Strahlung.¹⁶⁹ Im Licht der Quarzlampe zersetzt sich reines Phosgen,¹⁷¹ so daß man bei Einwirkung des unzerlegten Lichtes einer Quarzlampe einen stationären Zustand

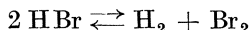


erhält, der von beiden Seiten erreichbar ist.¹⁷²

Mit Wasserstoff zusammen belichtet bildet Phosgen im Quarzlicht CO und HCl , daneben entstehen Spuren von HCOH .¹⁷³

37. Brom. Bromdampfmoleküle werden bei Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 510,7 \mu\mu$ in je ein normales und ein angeregtes Atom gespalten.^{174 175}

Bromwasserstoff HBr wird bei höherer Temperatur (etwa 200°C) aus Wasserstoff und Brom im Licht schneller gebildet als im Dunkeln.^{176 177 178} Die primäre chemische Reaktion besteht in einer Einwirkung eines durch die Lichtabsorption entstandenen Br -Atoms auf ein Wasserstoffmolekül: $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$. Dieser Vorgang bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion (vgl. S. 86).¹⁷⁹ Im ultravioletten Licht wird HBr in Brom und Wasserstoff zersetzt,¹⁸⁰ und zwar im kurzwelligen Ultraviolett $\lambda < 254 \mu\mu$ quantitativ.¹⁸¹ Strahlung von $\lambda > 300 \mu\mu$ führt dagegen zur quantitativen Bildung. Im Gebiet $\lambda > 254$ stellt sich ein stationärer Zustand ein:



Die Zersetzung des Bromwasserstoffes im ultravioletten Licht der Wellenlänge $\lambda = 207 \mu\mu$ verläuft mit einer Ausbeute von 2 Molekülen pro absorbiertes

¹⁶⁵ L. GATTERMANN, Chem. Ber. 21, 751 (1888).

¹⁶⁶ W. HENTSCHEL, Chem. Ber. 30, 1434 (1897).

¹⁶⁷ MEYER WILDERMANN, Trans. Roy. Soc. London, 109 (A) 337 (1902). ZS. f. phys. Chem. (42) 257 (1903).

¹⁶⁸ CHAPMAN und GEE, Journ. Chem. Soc. London 99, 1726 (1911).

¹⁶⁹ M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 130, 422 (1927).

¹⁷⁰ A. COEHN und H. TRAMM, ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).

¹⁷¹ A. COEHN und H. BECKER, Chem. Ber. 43, 130, 1910.

¹⁷² G. BREDIG und A. v. GOLDBERGER, ZS. f. phys. Chem. 110, 521 (1924).

¹⁷³ G. KORNFELD, ZS. f. Phys. 1927.

¹⁷⁴ J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926).

¹⁷⁵ KUHN, ZS. f. Phys. 39, 77 (1926).

¹⁷⁶ KARTH und BEATTY, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 159 (1898).

¹⁷⁷ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 18, 513 (1912), 16, 264 (1910).

¹⁷⁸ A. COEHN und STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

¹⁷⁹ M. BODENSTEIN und LÜTKEMEIER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208 (1916), daselbst weitere Literatur über die Kinetik dieser Reaktion.

¹⁸⁰ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 156, 889 (1913).

¹⁸¹ A. COEHN und STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

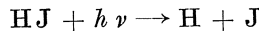
Quant.¹⁸² Die Zersetzung verläuft wahrscheinlich monomolekular: $\text{HBr} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Br}$.^{183 184}

Alkalibromate werden im ultravioletten Licht sowohl im festen Zustand wie in wässriger Lösung in Bromide und Sauerstoff gespalten.^{184a}

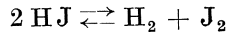
Alkaliperbromate werden ebenfalls fest und in Lösung in die betreffenden Bromide und Sauerstoff zerlegt.^{184a}

38. Jod. Joddampfmoleküle werden bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 478,5 \mu\mu$ in ein normales und ein angeregtes Jodatome gespalten.^{185 186 187}

Jodwasserstoff HJ wird im Licht der Quarzlampe in geringen Mengen aus Joddampf und Wasserstoff gebildet.¹⁸⁸ BOWEN¹⁸⁹ erhielt im Sonnenlicht hinter Rot-, Orange- und Grünfiltern Spuren von Jodwasserstoff. Ultraviolettes Licht zersetzt den Jodwasserstoff.^{190 191 192 193} Bei Zersetzung im ultravioletten Licht ($\lambda = 207 \mu\mu$) werden 2 Moleküle HJ pro absorbiertes Quantum zersetzt.¹⁹⁴ Die Zersetzung verläuft monomolekular:^{191 193 195 196 197}



Im unzerlegten Licht der Quarzlampe erhält man einen stationären Zustand¹⁹⁸ (vgl. S. 95)



In wässriger Lösung wird Jodwasserstoff bei Sauerstoffgegenwart zu Jod oxydiert: $2 \text{HJ} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$.^{198 199 200 201 202}

Auch die Jodide der Alkalien und Erdalkalien, des Eisens und des Zinks scheiden in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Sauerstoff im Licht Jod ab.^{203 204 205 206 207} Bei Gegenwart CO_2 -haltiger Luft treten zwei Vorgänge ein, der

¹⁸² E. WARBURG, Berl. Ak. Ber. 1916, 314.

¹⁸³ K. F. BONHOEFFER und STEINER, ZS. f. phys. Chem. 122, 287 (1926).

¹⁸⁴ H. C. TINGEY und R. H. GERKE, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1838.

^{184a} W. OERTEL, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).

¹⁸⁵ J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926).

¹⁸⁶ KUHN, ZS. f. Phys. 39, 77 (1926).

¹⁸⁷ R. MECKE, Ann. d. Phys. 71, 104 (1923).

¹⁸⁸ A. COEHN und STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 21, 722 (1916).

¹⁸⁹ E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 125, 1233 (1924).

¹⁹⁰ LEMOINE, C. r. 85, 144 (1877), 93, 514 (1881).

¹⁹¹ M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 13, 56 (1894), 22, 23 (1897).

¹⁹² A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

¹⁹³ M. BODENSTEIN und WOLGAST, ZS. f. phys. Chem. 61, 447 (1908).

¹⁹⁴ E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 300.

¹⁹⁵ K. F. BONHOEFFER und STEINER, ZS. f. phys. Chem. 122, 287 (1926).

¹⁹⁶ H. C. TINGEY und R. H. GERKE, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1838.

¹⁹⁷ B. LEWIS, Nature 119, 493 (1927).

¹⁹⁸ LEMOINE, Ann. chim. phys. 12, 240 (1877).

¹⁹⁹ LEEDS, Journ. Am. Chem. Soc. 2, 249 (1880).

²⁰⁰ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 58 (1907), 64 (1908); daselbst wei-

tere Literatur.

²⁰¹ M. PADOA, Atti R. Accad. dei Lincei (5), 28 (1922).

²⁰² CHR. WINTHER, ZS. f. phys. Chem. 108, 236 (1924).

²⁰³ LOEW, Fortschr. d. Phys. 1869, 413.

²⁰⁴ BERRIDGE, Chem. News. 72, 175 (1895).

²⁰⁵ KAILAN, Wien. Akad. Ber. 122, 751 (1913).

²⁰⁶ W. ROSS, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 786 (1906).

²⁰⁷ BERTHOUD und NICOLET, Helv. chim. acta 10, 457 (1927).

eine beruht auf der Bildung von HJ durch CO₂ und dessen Oxydation nach der Gleichung $2\text{HJ} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$, der zweite zerfällt in mehrere Teilprozesse, bei denen außer J₂ noch Trijodid, Hypojodid und Jodat gebildet werden.²⁰⁸

Kaliumjodat KJO₃ und die anderen Alkalijodate werden im festen Zustand und in wässriger Lösung in KJ und Sauerstoff zersetzt.²⁰⁹ Sauerstoff hemmt, Kohlensäure fördert die Reaktion.²¹⁰

Jodstickstoff NH₃ · NJ₃ zerfällt bei Belichtung in HJ und N₂^{211 212 213}.

39. Mangan. Manganhydroxyd Mn(OH)₂ wird im roten Licht schneller als im Dunkeln zu Manganhydroxyd oxydiert.²¹⁴

Manganosulfat MnSO₄ wird in Lösungen, die mit Oxalsäure, Alkali-oxalat und etwas Jod versetzt sind, im Licht in die rote Manganverbindung verwandelt,^{215 216} die Färbung geht bei längerer Belichtung wieder zurück.

Manganisulfat Mn₂(SO₄)₃ wird in wässriger Lösung bei Belichtung entfärbt.²¹⁷

Viele andere Manganisalze sind, auf gelatinisiertes Papier aufgestrichen, lichtempfindlich.^{218 219}

Manganioxalat Mn₂(C₂O₄)₃ sowie das Doppelsalz 3 K₂C₂O₄ · Mn₂(C₂O₄)₃ werden in wässriger Lösung im Licht unter CO₂ Entwicklung entfärbt.^{220 221}

40. Chrom. Chromsäure soll bei Belichtung auf Wasser unter Bildung von etwas H₂O₂ und H₂ einwirken.²²²

Chromate und Bichromate geben mit organischen Substanzen in Lösungen einen braunen Niederschlag, dabei wird z. B. Alkohol zu Aldehyd oxydiert, Aceton, Ameisensäure, Oxalsäure, Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit entwickeln ein Gas.^{223 224} Chininsulfat wird in sauren Lösungen von Bichromaten oxydiert.^{224 225 226}

Auch im festen Zustand werden organische Substanzen durch Belichtung beigemischten Bichromats oxydiert. Gelatine und Leim werden unlöslich, ebenso Eiweiß, Dextrin, Gummi arabicum usw. Dieses Verhalten ist die Grundlage verschiedener Kopierverfahren. Die dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge sind häufig untersucht worden.^{223 224 225 227 228}

²⁰⁸ H. STOBBE und F. K. STEINBERGER, ZS. f. anorg. Chem. 161, 21 (1927).

²⁰⁹ W. OERTEL, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).

²¹⁰ MATHEWS und CURTIS, Journ. phys. Chem. 18, 106, 641 (1914).

²¹¹ MALLET, Beibl. Ann. d. Phys. u. Chem. 1888, 510.

²¹² GUYARD, C. r. 97, 26 (1883).

²¹³ CHATTAWAY und KORTON, EDERS Jahrb. f. Phot. 1900, 539, 1902, 466.

²¹⁴ CHASTAING, Ann. chim. phys. 11, 145 (1877).

²¹⁵ O. T. CHRISTENSEN, ZS. f. anorg. Chem. 27, 321 (1901).

²¹⁶ A. SKRABAL, ZS. f. anorg. Chem. 42, 1 (1904).

²¹⁷ BRANDENBURG, Schweigg. Journ. 14, 348 (1815).

²¹⁸ A. LUMIÈRE, EDERS Jahrb. f. Phot. 1893, 40.

²¹⁹ R. E. LIESEGANG, Phot. Arch. 34, 50, 133 (1893).

²²⁰ O. T. CHRISTENSEN, ZS. f. anorg. Chem. 27, 321 (1901).

²²¹ A. SKRABAL, ZS. f. anorg. Chem. 42, 1 (1904).

²²² G. SH. FORBES und PH. A. LEIGHTON, Journ. Phys. Chem. 30, 1628 (1926).

²²³ J. M. EDER, Journ. f. prakt. Chem. 14, 294 (1879); Wien. Akad. Ber. 92 (1885).

²²⁴ J. PLOTNIKOW, ZS. f. wiss. Phot. 19, 40 (1919).

²²⁵ E. GOLDBERG, ZS. f. phys. Chem. 41, 1 (1901); ZS. f. wiss. Phot. 4, 95 (1906).

²²⁶ R. LUTHER und J. FORBES, Journ. Am. Chem. Soc. 31, 770 (1909).

²²⁷ A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, ZS. f. wiss. Phot. 3, 297 (1905).

²²⁸ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

41. Molybdän. Molybdänsäure wird, wenn sie mit H_2SO_4 versetzt wird, im Licht blau.²²⁹ Nach EDER und LIESEGANG findet chemischer Umsatz nur bei Gegenwart organischer Substanzen statt.^{230 231} Auf Papier aufgetragen werden Molybdate im Licht blaufärbt.²³¹ Wässrige Lösung von Ammoniummolybdat, die mit Methyl- oder Äthylalkohol versetzt ist, wird im Licht ebenfalls blau, außerdem scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus.²³²

42. Wolfram. Natriumwolframat Na_2WO_4 , mit HCl versetzt und auf Papier aufgetragen, wird im Licht blau.²³³ Ein Gemisch von Natriumwolframat, Rhodanammium und Gummi arabicum ist nach Belichtung unlöslich.²³⁴

43. Uran. Uranylfluorid UO_2F_2 wird, wenn es als Doppelsalz $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{KF}$ mit Ameisensäure oder Oxalsäure zusammen belichtet wird, zu $\text{UF}_4 \cdot 2\text{KF}$ reduziert.²³⁵

Uranylchlorid UO_2Cl_2 wird in alkalischer Lösung²³⁶ besonders bei Wassergegenwart²³⁷ zu UCl_4 reduziert. In sehr trockenem Äther entsteht grügelber Niederschlag von UOCl_2 .²³⁷

Uranyl bromid UO_2Br_2 wird, auf Papier aufgetragen, im Licht chemisch verändert.²³⁸

Uranylsulfat $\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4$ wird in alkoholischer Lösung zu Uranosulfat reduziert.²³⁹ Bei Gegenwart von Ameisensäure wird diese außerdem in Kohlensäure und Wasser zersetzt.²⁴⁰

Uranyl nitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ wird in alkoholischer Lösung zu $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ reduziert.²⁴¹ In trockenem Äther fällt ein hellgrüner Niederschlag $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$ aus.²⁴² Die Löslichkeit des Stickstoffes in wässrigen Uranyl nitratlösungen nimmt bei Belichtung zu.²⁴³

Uranyloxalat $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ bildet bei Belichtung in wässriger Lösung Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; daneben entsteht Urano oxalat $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ als Niederschlag.²⁴⁴ Pro absorbiertes Lichtquantum wird ungefähr ein Molekül Oxalat zersetzt.^{245 246 247}

Uranylacetat $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ wird in Lösungen unter Bildung eines Niederschlages, der vielleicht aus Uranosalz besteht, zersetzt.^{248 249 250}

²²⁹ PHIPSON, Jahresber. d. Chem. 1863, 101.

²³⁰ J. M. EDER, Wien. Ak. Ber. 92 (1885).

²³¹ R. E. LIESEGANG, Wien. Akad. Ber. 1894, 50.

²³² A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²³³ LIESEGANG, Phot. Arch. 1893, 180. WASSILJEWA, ZS. f. wiss. Phot. 12, 1 (1913).

²³⁴ NIEVENGLOWSKY, EDERS Jahrb. f. Phot. 1895, 26.

²³⁵ BOLTON, Jahresber. d. Chem. 1866, 212.

²³⁶ ALOY, Bull. soc. chim. 21, 613 (1899).

²³⁷ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²³⁸ R. E. LIESEGANG, Phot. Arch. 1865, 1.

²³⁹ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²⁴⁰ SCHELLER, ZS. f. phys. Chem. 80, 641 (1912).

²⁴¹ THONE und BAKER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1902, 468.

²⁴² A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²⁴³ F. WEIGERT, Chem. Ber. 43, 164, 901 (1910).

²⁴⁴ E. BAUR, ZS. f. phys. Chem. 63, 683 (1905).

²⁴⁵ E. BAUR, ZS. f. phys. Chem. 111, 315 (1924).

²⁴⁶ HENRI und LANDAU, C. r. 158, 181, 1924.

²⁴⁷ P. F. BÜCHI, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924).

²⁴⁸ EULER, Chem. Ber. 37, 3411 (1904).

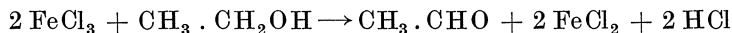
²⁴⁹ BACH, C. r. 119, 1145, 1385 (1894).

²⁵⁰ E. BAUR, ZS. f. phys. Chem. 63, 683 (1908).

44. Eisen. Ferrohydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird im roten, grünen und blauen Licht schneller, im violetten langsamer als im Dunkeln zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxydiert.²⁵¹

Ferrosulfat FeSO_4 wird im roten Licht schneller, im violetten langsamer als im Dunkeln zu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2$ oxydiert.^{251 252}

Ferrichlorid FeCl_3 ist in wässrigen Lösungen auch bei Abwesenheit organischer Substanzen etwas lichtempfindlich.²⁵³ In alkoholischer Lösung zersetzt es sich nach dem Schema



Ferrirhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ wird in wässrigen, ätherischen und alkoholischen Lösungen im Licht reduziert,²⁵⁴ ebenso, wenn es auf Papier aufgetragen wird.²⁵⁵

Ferrocyankalium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ spaltet bei Belichtung Blausäure und Ferrihydroxyd ab.^{256 257 258}

Ferricyankalium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in wässriger Lösung wird im Licht unter Bildung von Ferrocyankalium und Blausäure zersetzt.^{256 259 260 261} Die Zersetzung wird durch viele organische Stoffe, sowie SO_2 , HgCl_2 usw. beschleunigt. Die Löslichkeit von Stickstoff in der wässrigen Lösung von Blutlaugensalz wird bei Belichtung vergrößert.²⁶²

Ferrinitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ wird bei Gegenwart organischer Substanzen reduziert.^{263 264 265}

Ferropentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, flüssig, wird unter Bildung von Kohlenoxyd und $\text{Fe}_2(\text{CO})$ zersetzt.²⁶⁶

45. Kobalt. Kobaltosalze wie CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCO_3 werden im Licht dunkel, wenn sie auf Papier aufgetragen sind.²⁶⁷

Kobaltisalze werden im Licht zu den beständigeren Kobaltosalzen reduziert.^{268 269 270}

²⁵¹ CHASTAING, Ann. Chim. phys. (5) 11, 145 (1877).

²⁵² THOMAS, Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1908.

²⁵³ CHR. WINTHER, ZS. f. Elektrochem. 18, 138 (1912). ZS. f. wiss. Phot. 9, 205 (1910), 11, 60 (1912).

²⁵⁴ GROTHUS, Gilberts Ann. d. Phys. 61, 50 (1819).

²⁵⁵ R. E. LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1894, 49.

²⁵⁶ MATUSCHEK, EDERS Jahrb. f. Phot. 1902, 469.

²⁵⁷ G. W. FOSTER, Journ. Chem. Soc. 89, 912 (1906). F. HABER und G. W. A. FOSTER, Chem. Ztg. 29, 652, 1905.

²⁵⁸ G. ROSSI und C. BOCCHI, Gaz. chim. ital. 55, 876 (1926); vgl. auch O. BAUDISCH und L. W. BASS, Ber. 55, 2698 (1922).

²⁵⁹ J. M. EDER, Wien. Akad. Ber. 92 (1885).

²⁶⁰ CHASTAING, Ann. chim. phys. (5) 9, 145 (1877).

²⁶¹ W. FOSTER, Chem. Ztg. 2, 522 (1906).

²⁶² F. WEIGERT, Chem. Ber. 13, 164, 957 (1910).

²⁶³ A. BENRATH, ZS. f. phys. Chem. 74, 115 (1910); Lieb. Ann. 382, 222 (1911).

²⁶⁴ CHR. WINTHER, ZS. f. wiss. Phot. 7, 409 (1910), 8, 197 (1911).

²⁶⁵ CHR. WINTHER und OXHOLT-HOWE, ZS. f. wiss. Phot. 13, 89 (1913), 14, 196 (1914).

²⁶⁶ MOND und LANGER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1896, 444.

²⁶⁷ HUNT, Researches on light, 2. Aufl. (1854), zitiert nach J. PLOTNIKOW, Lehrbuch der Photochemie. S. 326.

²⁶⁸ A. und L. LUMIÈRE, EDERS Jahrb. d. Phot. 1893, 60; 1894, 203, 1900, 126, 131, 541.

²⁶⁹ O. KRAFT und H. BÜRGER, Proc. Chem. Soc. 27, 160 (1911).

²⁷⁰ VRANEK, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1907).

46. Palladium. Pallado-oxalsäure $\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird durch Licht zersetzt unter Pd-Abscheidung, ebenso das Silbersalz $\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Ag}_2$.²⁷¹

47. Iridium. Iridiumchlorid-Ammoniumchlorid $\text{J}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich im Licht unter Abscheidung schwarzen Iridiumpulvers.²⁷²

48. Platin. Platin wird von Salzsäure bei Einwirkung von Sauerstoff und Licht (infolge Oxydation der Salzsäure zu Chlor) aufgelöst.²⁷³

Platinchlorid PtCl_4 in Äther oder Alkohol gelöst, ist lichtempfindlich.²⁷⁴

Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 wird im Licht reduziert.²⁷⁵ Die Reaktion wird durch Oxalsäure, Weinsäure und deren Salze gefördert.^{275 276} Bei Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhält man im Licht einen Niederschlag der Formel $2(\text{CaO} \cdot \text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_6) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.²⁷⁷ Nach F. KOHLRAUSCH,²⁷⁸ dessen Beobachtung von M. BOLL und P. JOB quantitativ verfolgt wurde, wird die Platinchlorwasserstoffsäure im Licht hydrolysiert.²⁷⁹

49. Silicium. Siliciumwasserstoff SiH_4 wird im Licht zersetzt.²⁸⁰

Siliciumchloroform SiHCl_3 wird bei Anwesenheit von Sauerstoff im Licht zu $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ oxydiert.²⁸¹

Siloxen $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ setzt sich im Licht mit organischen Halogenverbindungen um; durch adsorbierte Farbstoffe wird die Reaktion für langwelliges Licht sensibilisiert, ebenso durch die Anwesenheit der gefärbten Oxysiloxene.²⁸²

50. Zinn. Stannobromid SnBr_2 , auf Papier aufgetragen, wird im Licht zu Stannibromid oxydiert.²⁸³

Stannoiodid SnJ_2 amorph wird im Licht kristallin.²⁸⁴

51. Blei. Bleioxyd PbO wird im Licht langsam zu Pb_3O_4 oxydiert,²⁸⁵ rotes Licht ist wirksamer als violettes,²⁸⁶ Alkalizusatz beschleunigt die Reaktion.²⁸⁷

Bleisulfid PbS wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Licht zu PbSO_4 oxydiert.²⁸⁸

Bleijodid PbJ_2 wird im Licht an feuchter Luft zu PbO und (wenig) PbCO_3 oxydiert.^{289 290 291 292}

²⁷¹ H. LOISELEUR, C. r. 131, 262, 1900.

²⁷² A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 15, 217 (1915).

²⁷³ D. BERTHELOT, C. r. 138, 1297 (1904).

²⁷⁴ GEHLEN, Neues allg. Journ. d. Chem. 3, 566 (1804).

²⁷⁵ E. SONSTADT, EDERS Jahrb. d. Phot. 1899, 466.

²⁷⁶ DÖBEREINER, Ann. d. Pharm. 14, 317.

²⁷⁷ JOHANNSEN, Annal. chim. Pharm. 155, 204.

²⁷⁸ F. KOHLRAUSCH, ZS. f. phys. Chem. 33, 257, 1900.

²⁷⁹ M. BOLL und P. JOB, C. r. 154, 881 (1911); 155, 826, (1912).

²⁸⁰ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913).

²⁸¹ BESSON, C. r. 148, 1192 (1909).

²⁸² H. KAUTSKY und H. THIELE, ZS. f. anorg. Chem. 144, 197 (1925).

²⁸³ R. E. LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1894, 51.

²⁸⁴ C. J. H. WARDEN, Pharm. J. Transact. (4), 4, 61, 1897. Chem. Zentralbl. 1897, 456.

²⁸⁵ G. KASSNER, Arch. d. Pharm. 241, 696 (1903).

²⁸⁶ DAVY, EDERS Jahrb. d. Phot. 1906, 154.

²⁸⁷ LEVOL, Ann. chim. phys. 47, 191.

²⁸⁸ STEINHEIL, Phot. Mitt. 8, 188 (1852).

²⁸⁹ ROUSSIN, C. r. 42, 636.

²⁹⁰ CHASTAING, Ann. chim. phys. 1877, 145.

²⁹¹ VALENTA, EDERS Jahrb. d. Phot. 1892, 442.

²⁹² LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1903, 35.

Bleibromid PbBr_2 wird im reinen Zustand, und zwar sowohl fest als auch geschmolzen, unter Bromabscheidung zersetzt.^{293 294}

52. Thallium. Thallochlorid TlCl wird im Licht dunkel;²⁹⁵ HCl , HNO_3 und H_2SO_4 unterbinden die Lichtreaktion; NH_3 , Äthylamin und manche anorganische Salze fördern sie.²⁹⁶

Thalloyodid TlJ (fest) wird im Sonnenlicht grün.²⁹⁶ Bei Belichtung von TlJ Dampf mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 208 \mu\mu$ wird das Molekül in ein J Atom und ein angeregtes Tl Atom dissoziiert, letzteres geht unter Ausstrahlung der Linie $377,6 \mu\mu$ in den Normalzustand über.²⁹⁷

Thallichlorid TlCl_3 und Thallijodid TlJ_3 werden bei Anwesenheit organischer Substanzen unter Tl Abscheidung reduziert.²⁹⁸

53. Zink. Zinksulfid ZnS wird im Licht geschwärzt, doch ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit notwendig.²⁹⁹ Gefälltes, ungeglühtes ZnS ist lichtbeständig,³⁰⁰ geglühtes wird durch Quarzultraviolett, bei Halogengehalt schon durch Glasultraviolett zersetzt. Schwermetallzusätze fördern die Schwärzung, welche im Dunkeln an Luft, nicht aber in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre zurückgeht.³⁰⁰

Lithopone, die als Malerfarbe benutzte Mischung aus ZnS und BaSO_4 , dunkelt im Licht nach.³⁰¹ Die Färbung geht im Dunkeln zurück.^{302 303}

Zinkoxyd ZnO wirkt auf noch unbekannt Weise als Sensibilisator für photochemische Reaktionen.³⁰⁴ So werden Lösungen von AgNO_3 und Ag_2SO_4 , welche ZnO enthalten, im Sonnenlicht unter Ag-Abscheidung reduziert.^{304 305} Langsamer als diese Reaktionen verläuft die Reduktion des gelösten HgCl_2 zu Hg_2Cl_2 bei Anwesenheit von ZnO .³⁰⁶ Eine Methylenblaulösung (150 ccm einer $1/16500$ molaren wässrigen Lösung) mit (1 g) ZnO versetzt, wird völlig entfärbt, bei Luftzutritt kehrt die Farbe zurück.³⁰⁷

54. Quecksilber. Über die Wirkung von Quecksilberdampf als optischer Sensibilisator s. S. 76 und 97 unter „Wasserstoff“.

Mercurioxyd Hg_2O wird im Licht in rotes HgO und Hg gespalten.³⁰⁸

Mercurioxyd HgO , gelbes, geht im Licht in die rote Form über.³⁰⁹ Violettes Licht bewirkt den Zerfall in $\text{Hg} + \text{O}$.^{310 311} Durch Kohlenmonoxyd wird rotes

²⁹³ WELLS, Am. Journ. Sc. 45, 134 (1893).

²⁹⁴ NORRIS, Am. chem. Journ. 17, 189 (1895); EDERS Jahrb. d. Phot. 1896, 442; 1902, 468.

²⁹⁵ HEBBERLIN, Ann. d. Pharm. 134, 11 (1868).

²⁹⁶ RENZ, Helv. chim. acta 2, 704 (1919).

²⁹⁷ A. TERENIN, Naturw. 15, 73 (1927).

²⁹⁸ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 15, 217 (1915).

²⁹⁹ P. LENARD, Ann. d. Phys. (4) 68, 553 (1922).

³⁰⁰ A. SCHLEEDE, ZS. f. phys. Chem. 116, 386 (1924).

³⁰¹ S. zum Beisp. R. STEINAU, Chem. Ztg. 44, 974 (1920), 45, 741 (1921).

³⁰² W. OSTWALD, ZS. f. Elektrochem. 11, 944 (1905).

³⁰³ F. G. BRICKWEDDE, Journ. opt. Soc. Am. 14, 312 (1927).

³⁰⁴ G. TAMMANN, ZS. f. anorg. Chem. 114, 151 (1921).

³⁰⁵ KOHLSCHÜTTER und D'ALLMENDRA, Chem. Ber. 54, 1961 (1921).

³⁰⁶ A. PERRET, Journ. de chim. phys. 23, 97 (1925).

³⁰⁷ Deutungsversuche vgl. BAUR, ZS. f. Elektrochem. 29, 165 (1923).

³⁰⁸ E. BECQUEREL, „La Lumière“ 1868 (zitiert nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, 1906).

³⁰⁹ WEBER, Pogg. Ann. 10, 127 (1827).

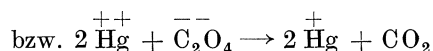
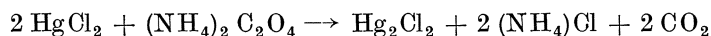
³¹⁰ GUIBURT nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, 1906, 162.

³¹¹ DULK, Journ. f. prakt. Chem. 3, 225

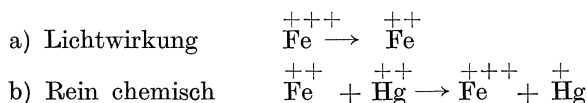
HgO im Sonnenlicht zu Hg reduziert.³¹² Quecksilberoxydammoniak und verschiedene Komplexsalze des Quecksilberoxyds mit Ammoniumquecksilberhydroxyd 3 HgO , 2 NH_3 ³¹³ sind lichtempfindlich.

Mercurisulfid HgS, rote Form (Zinnober), wird im Licht geschwärzt. Besonders lichtempfindlich ist frisches HgS bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak.³¹⁴ Auch in Gelatineemulsion wurde die Lichtempfindlichkeit des HgS beobachtet.³¹⁵

Mercurichlorid HgCl_2 emittiert bei Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett ($\lambda < 190 \mu\mu$) grünes Fluoreszenzlicht (Maximum der Fluoreszenz bei $560 \mu\mu$). Träger der Fluoreszenz ist wahrscheinlich HgCl_2 .³¹⁶ Im festen Zustand ist HgCl_2 , wenn Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, lichtbeständig. Bei Bestrahlung der wässrigen Lösung bildet sich Kalomel, Salzsäure und Sauerstoff. Äther, Alkohol, Oxalsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Tannin, Zucker, Glycerin und andere organische Stoffe fördern die Umsetzung.^{317 318} Bei Zusatz von Oxalsäure ist das ultraviolette Licht $\lambda < 300 \mu\mu$ wirksam.³¹⁹ Die auch gegen sichtbares Licht empfindliche „EDERSche Lösung“, eine wässrige Sublimatlösung mit Ammoniumoxalatzusatz, ist häufig untersucht worden. Der Verlauf der Umsetzung kann so formuliert werden:



Die Lichtempfindlichkeit gegen $\lambda > 300 \mu\mu$ wird durch geringe, ohne besondere Sorgfalt nur schwer zu entfernende Spuren von Eisensalzen bewirkt, der Mechanismus des Vorganges ist so zu denken:



Darauf wieder a)^{320 321}

Mercurchlorid Hg_2Cl_2 , Kalomel, ist nur in feuchtem Zustand lichtempfindlich; die kurzwelligen ultravioletten Strahlen der Quarzlampe zersetzen Hg_2Cl_2 in HgCl_2 und Hg.^{322 323}

Mercuribromid HgBr_2 im Dampfzustand fluoresziert mit blauem Licht (Maximum der Fluoreszenz bei $500 \mu\mu$), wenn es mit Wellenlängen des Bereichs

³¹² A. COLSON, C. r. 132, 467 (1901).

³¹³ LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1904, 11.

³¹⁴ K. HEUMANN, Chem. Ber. 7, 750 (1879).

³¹⁵ LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1903, 38.

³¹⁶ A. TEREIN, Naturw. 15, 73 (1927); ZS. f. Phys. 44, 713 (1927); Nature, 118, 843 (1926). Vgl. auch P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 3. Aufl. Berlin 1928, S. 80.

³¹⁷ J. M. EDER, Wien. Ak. Ber. 80 (1879); J. M. EDER — E. VALENTA, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse II, 1904, S. 1.

³¹⁸ ARCHETTI, EDERS Jahrb. f. Phot. 1903, 408.

³¹⁹ CHR. WINTHER, ZS. f. Elektrochem. 18, 138 (1912).

³²⁰ CHR. WINTHER, ZS. f. wiss. Phot. 7, 66 (1908); 8, 135, 197 (1910); 11, 60 (1912).

³²¹ CHR. WINTHER und OXHOLT-HOWE, ZS. f. wiss. Phot. 13, 89 (1914.) Weitere Literatur s. DOWNES und BLUNT, Proc. Roy. Soc. 65, 450 (1894); O. GROS, ZS. f. phys. Chem. 37, 192 (1901); JODLBAUER, ZS. f. phys. Chem. 59, 513 (1907).

³²² J. POUJNET, C. r. 161, 348 (1915).

³²³ LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr. 1904, 119.

190 bis 210 $\mu\mu$ bestrahlt wird. Dabei wird es anscheinend in HgBr (Träger der Fluoreszenz) und Br zersetzt.³¹⁶ Auch sein übriges Verhalten ist analog dem des HgCl₂.

Mercurijodid HgJ₂ wird ähnlich wie HgCl₂ und HgBr₂ im Dampfzustand zersetzt, wenn es mit Wellenlängen des Bereichs 210 bis 220 $\mu\mu$ bestrahlt wird. Die dabei auftretende wahrscheinlich dem HgJ zuzuschreibende violette Fluoreszenz hat ihr Maximum bei 440 $\mu\mu$.³²⁶ Die feste weiße Form des HgJ₂ wandelt sich unter dem Einfluß des Lichtes in die rote um.³²⁴ Rotes HgJ₂ wird im Licht gebräunt, wenn es auf Papier aufgetragen ist.³²⁵ Auch in Gelatineemulsionen ist HgJ₂ lichtempfindlich.³²⁶

Mercurisulfat HgSO₄ wird im Licht graugrün.³²⁷

Mercurosulfat Hg₂SO₄ wird im Licht grau.³²⁸

Mercurinitrat Hg(NO₃)₂ ist in wässriger Lösung lichtbeständig.³²⁹ Mit Mercurinitrat getränktes Papier ist lichtempfindlich.³³⁰

55. Kupfer. Cuprofluorid wird im Licht geschwärzt.³³¹

Cuprochlorid CuCl wird im Licht dunkel, ganz trockenes CuCl ist unempfindlich gegen Licht.³³² Bei langer Belichtung bildet sich metallisches Cu.³³³

Cuprobromid CuBr wird im Licht dunkel,³³¹ ebenso

Cuprojodid CuJ.³³¹ Ammoniak fördert die Reaktion.³³⁴ Besonders empfindlich ist die Gelatineemulsion.³³⁵

Cuprichlorid CuCl₂ wird besonders bei Gegenwart reduzierender Substanzen zu CuCl reduziert. Besonders empfindlich sind Lösungen von CuCl₂ in Alkohol und Äther.³³⁶

Die Angabe, daß Kupfersulfat CuSO₄ in wässriger, schwefelsaurer Lösung bei Belichtung Acetylen³³⁷ absorbiert, ist nach noch unveröffentlichten Versuchen von A. COEHN und H. REINICKE für Acetylen, das von Phosphorwasserstoff frei ist, unzutreffend.

56. Silber. Silberoxyd Ag₂O gibt bei Belichtung wenig Sauerstoff ab.^{338 339}

Silbersulfid Ag₂S ist nicht lichtempfindlich, wohl aber die roten Doppelsalze mit den Alkalisulfiden 4 Ag₂S · K₂S · 2 H₂O und 3 Ag₂S · Na₂S · 2 H₂O.³⁴⁰

Silbercyanid AgCN wird am Licht gebräunt,³⁴¹ ebenso werden mit Silbercyanid versetzte Gelatineemulsionen bei Belichtung dunkel.³⁴²

³²⁴ W. OSTWALD, ZS. f. phys. Chem. 79, 252 (1912).

³²⁵ SLATER, Fortschr. d. Phys. 1852, 341.

³²⁶ LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1904, 1114; Phot. Korr. 1903, 615; 1904, 118; 1905, 13.

³²⁷ Nach Angabe von J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.

³²⁸ SKINNER, Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 260 (1903).

³²⁹ NAMIAS, Phot. Korr. 1895, 342.

³³⁰ HERSCHEL und HUNT, „Researches on Light“. 1. Aufl. (1844); 2. Aufl. (1854).

³³¹ RENAULT, C. r. 57, 329 (1864).

³³² EDERS Jahrb. d. Phot. 1906, 127.

³³³ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 15, 217 (1915).

³³⁴ E. SCHNEEBERGER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1900, 544.

³³⁵ LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1904, 13.

³³⁶ GEHLEN, Neues allg. Journ. d. Chem. 3, 1566 (1894), zitiert nach J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.

³³⁷ W. HEMPEL und KAHL, ZS. f. angew. Chem. 1898, 53.

³³⁸ LEMOINE, C. r. 93, 514 (1881).

³³⁹ E. HÖCHST-MADSEN, ZS. f. anorg. Chem. 79, 195 (1912).

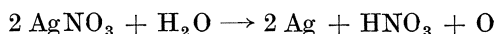
³⁴⁰ A. DITTE, C. r. 120, 91 (1895).

³⁴¹ GLASSFORD und NAPIER, Phil. Mag. 25, 66 (1844).

³⁴² LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1907, 123.

Silberrhodanid AgCNS wird im Licht geschwärzt.³⁴³
 Silberseleencyanid AgCNSe schwärzt sich bei Belichtung.³⁴⁴
 Acetylsilber Ag_2C_2 wird im Licht grau.³⁴⁵
 Silberchromat Ag_2CrO_4 wird im Licht zersetzt, ebenso das Silberbichromat $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 Silberperchlorat AgClO_4 wird in Licht braun.
 Silberperbromat AgBrO_4 ist wenig lichtempfindlich.
 Silberchlorat AgCO_3 ist wenig lichtempfindlich.
 Silberjodat AgJO_3 wird im Licht grau.
 Silbersulfat AgSO_4 wird geschwärzt.
 Silbersulfit AgSO_3 wird geschwärzt.
 Silberthiosulfat $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist lichtempfindlich.

Silbernitrat AgNO_3 ist in wässrigen Lösungen bei Abwesenheit organischer Substanzen lichtbeständig. Bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Saccharose, Glycerin, Glykoll) und Zusatz von Farbstoff (Rhodamin B, Eosin gelbstichig, Safranin G, Phenosafranin, Fluoreszein, Methylviolett, Chromotrop LR) tritt Abscheidung von Ag ein. Der Farbstoff wird dabei nur wenig verändert.³⁴⁶ Bei Anwesenheit von Alkohol in der wässrigen Lösung von AgNO_3 entsteht durch Oxydation des bei der Zersetzung des AgNO_3



freiwerdenden Sauerstoffes Essigsäure und Aldehyd. AgNO_3 wird in reinem Alkohol im Licht langsam reduziert.³⁴⁷

Silbernitrit AgNO_2 ist sehr lichtempfindlich, in Mischungen mit AgNO_3 scheidet es Silberspiegel ab.³⁴⁸

Die Silberphosphate — meta-, pyro- und ortho-Verbindungen — sind lichtempfindlich, ebenso die Silbersalze der Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure.

Die Silberhalogenide sind in Gasform,³⁴⁹ als feste Kristalle und als Kolloide lichtempfindlich und bilden die Grundlage der Photographie, besonders als Emulsionen in den verschiedensten Schutzkolloiden suspendiert. Wegen des ungeheuren Tatsachenmaterials sei auf die einschlägige Literatur, insbesondere J. M. EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., hingewiesen. Als kurze Darstellung vom modernen Gesichtspunkt aus sei genannt W. MEIDINGERS Beitrag zu E. GEHRCKE, Hdb. d. physik. Optik 2, 1, 49 (1927), ferner der Artikel von K. FAJANS in J. M. EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 2, 1, S. 633.

57. Gold. Aurioxyd Au_2O_3 wird bei Belichtung in Au und Sauerstoff gespalten.³⁵⁰

Aurihydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$ zersetzt sich am Licht.³⁵¹

Aurichlorid AuCl_3 wird im Licht zersetzt, wenn es auf Papier, Leinen usw.

³⁴³ GROTHUS, Gilb. Ann. 61, 50 (1819).

³⁴⁴ CROOKES, Lieb. Ann. 78, 177 (1851).

³⁴⁵ BLOCHMANN, Lieb. Ann. 78, 177 (1851).

³⁴⁶ K. BURGHER, ZS. f. wiss. Phot. 24, 393 (1927).

³⁴⁷ NAUMANN, Chem. Ber. 37, 4328 (1904).

³⁴⁸ RICHARDS und HEIMROTH, ZS. f. phys. Chem. 41, 319 (1902).

³⁴⁹ FRANCK und KUHN, ZS. f. Phys. 43, 164 (1927); 44, 607 (1927).

³⁵⁰ BERZELIUS, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. 1836, III. Bd. IV. Bd. (zitiert nach J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.)

³⁵¹ GMELIN-KRAUT, Hdb. d. anorg. Chem. V 2, S. 262.

aufgetragen wird. Organische Substanzen, wie Zucker, Gummi, Stärke usw., begünstigen den Zerfall.³⁵²

58. Natrium. Wird Na-Dampf mit weißem Licht bestrahlt, so treten die Na-Resonanzlinien (D-Linien $589 \mu\mu$) im Fluoreszenzlicht auf, und zwar auch dann noch, wenn zur Erregung nur Licht der Wellenlängen $\lambda < 540 \mu\mu$ benutzt wird. Nach PRINGSHEIM³⁵³ kann man das so deuten, daß im Na-Dampf Na_2 -Moleküle vorhanden sind, die durch die Absorption von blauer Strahlung in ein normales und ein angeregtes Na-Atom dissoziiert werden. Ähnlich wie beim Jod läuft nämlich das kannelierte Bandenabsorptionsspektrum des Na_2 an seinem kurzwelligen Ende (im Blau) in ein kontinuierliches Spektrum aus. Der Unterschied im Verhalten der Jod- und der Na_2 -Moleküle besteht darin, daß das angeregte J-Atom, das durch die Absorption entsteht, metastabil ist, also seine Anregungsenergie nicht spontan durch Strahlung abgibt, während die angeregten Na-Atome unter Emission der D-Linien in den Normalzustand zurückkehren.^{353 361}

Natriumbromid NaBr im Dampfzustand wird bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 280 \mu\mu$ in die normalen Atome, bei $\lambda < 330 \mu\mu$ in ein angeregtes Na-Atom und ein Br-Atom, gespalten.³⁵⁴

Natriumjodid NaJ im Dampfzustand wird bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 245 \mu\mu$ in ein angeregtes Na-Atom (das die D-Linie $589,6 \mu\mu$ emittiert) und ein Jod-Atom gespalten.³⁵⁵ Der Überschuß der absorbierten Energie $h\nu$ über die Summe von Dissoziationsenergie + Anregungsenergie des Na-Atoms wird als Translationsenergie der Spaltprodukte abgeführt und kann durch DOPPLERVERSchiebung der Na-Linie nachgewiesen werden.³⁵⁶ Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 185,4 \mu\mu$ entstehen Na' -Atome mit der Anregungsenergie 3,74 Volt (entsprechend $\lambda = 330,3 \mu\mu$).

59. Kalium. Kaliumchlorid KCl im Dampfzustand zerfällt bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 280 \mu\mu$ in die Atome.^{357 361}

Kaliumbromid-Dampfmoleküle zerfallen analog bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 310 \mu\mu$.³⁵⁸

Kaliumjodid-Dampfmoleküle zerfallen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 380 \mu\mu$.³⁵⁹

60. Caesium. Caesiumjodid CsJ (im Dampfzustand) zerfällt bei Belichtung mit Wellenlänge $\lambda < 208 \mu\mu$ in ein angeregtes Cs-Atom (das bei der Rückkehr in den Normalzustand die Linie $459,3 \mu\mu$ emittiert) und ein normales J-Atom (bei Erregung mit $\lambda = 185 \mu\mu$ wird die Cs-Linie $455,5/9,3$ emittiert).^{360 361}

³⁵² G. KRÜSS, EDERS Jahrb. f. Phot. 1887, 174.

³⁵³ P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. (Struktur der Materie, Bd. 6) Berlin 1928, S. 73, 81.

³⁵⁴ FRANCK, KUHN und ROLLEFSON, ZS. f. Phys. 43, 155 (1927).

³⁵⁵ A. TEREININ, Naturw. 15, 73 (1927).

³⁵⁶ HOGNESS und FRANCK, ZS. f. Phys. 44, 26 (1927).

³⁵⁷ J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. 43, 155, 1927.

³⁵⁸ E. v. ANGERER und A. MÜLLER, Phys. ZS. 26, 643 (1925); A. MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) 82, 39 (1927).

³⁵⁹ J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys., 43, 155 (1927).

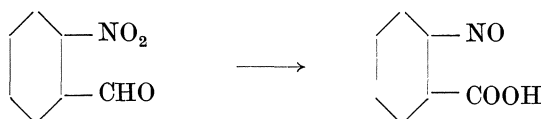
³⁶⁰ KONDRATJEW, ZS. f. Phys., 39, 191 (1926).

³⁶¹ Zusammenfassende Darstellung von H. SPONER, Ergebnisse der exakten Natw., 6, S. 75.

³⁶² G. CIAMICIAN und P. SILBER, Chem. Ber. 34, 2040 (1901).

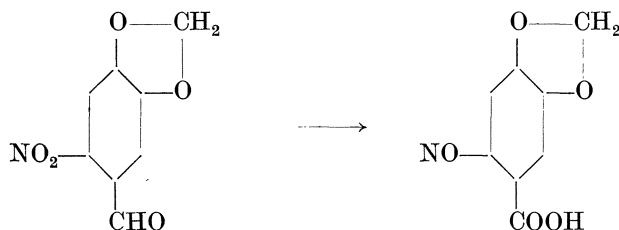
B. Organische Lichtreaktionen. Isomerisierung bei Belichtung

61. Platzwechsel im Molekül. *o*-Nitrobenzaldehyd wird im Sonnenlicht, auch in Glasgefäßen in *o*-Nitrosobenzoessäure umgelagert.³⁶²

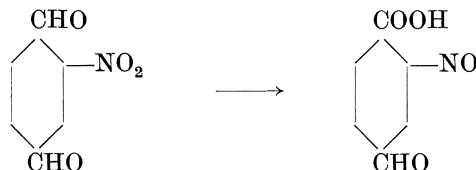


Charakteristisch ist für diese und die weiter unten besprochenen Reaktionen die Wanderung des Sauerstoffes. Die Umlagerung tritt im festen Zustand und in Benzol-, Äther- und Acetonlösungen ein. (Die *m*- und *p*-Verbindungen bleiben fast unverändert, es entstehen nicht die entsprechenden Nitrososäuren.) In methyl- und äthylalkoholischer Lösung entsteht der *o*-Nitrosobenzoäureester.³⁶³ Quantitative Untersuchungen über den Verlauf der Umlagerung in Acetonlösung stellte WEIGERT mit seinen Mitarbeitern³⁶⁴ an. Wirksam ist gelbgrünes und blauvioletttes Licht.³⁶⁵

Ähnlich entstehen aus *o*-, *p*-Dinitrobenzaldehyd die *o*-Nitroso-*p*-Nitrosobenzoessäure,³⁶⁶ aus Trinitrobenzaldehyd die 2,6-Dinitro-2-Nitrosobenzoessäure,³⁶⁷ aus *p*-Chlor-*o*-Nitrobenzaldehyd die *p*-Chlor-*o*-Nitrosobenzoessäure,³⁶⁸ aus *p*-Brom-*o*-Nitrobenzaldehyd die *p*-Brom-*o*-Nitrosobenzoessäure (in alkoholischer Lösung deren Äthylester).³⁶⁹ Aus *o*-Nitropiperonal entsteht die *o*-Nitrosopiperonylsäure.³⁷⁰



Der *o*-Nitroterephthalaldehyd ist besonders lichtempfindlich und geht in *o*-Nitrosoterephthalaldehydsäure über.³⁷¹



Nach SACHS und HILPERT³⁷² gilt die Regel, daß alle aromatischen Verbindungen, die eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zu einer CH-Gruppe tragen, licht-

³⁶³ Vgl. hierzu E. BAMBERGER und F. ELGER, Liebigs Ann. 371, 319 (1910).

³⁶⁴ F. WEIGERT und KUMMERER, Ber. 46, 1207 (1913). F. WEIGERT und L. BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120.

³⁶⁵ G. CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5) 11, I, 277.

³⁶⁶ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Chem. Ber. 35, 1922 (1902).

³⁶⁷ S. SACHS und EVERDING, Chem. Ber. 36, 962 (1903).

³⁶⁸ F. SACHS und R. KEMPF, Chem. Ber. 36, 3302 (1903).

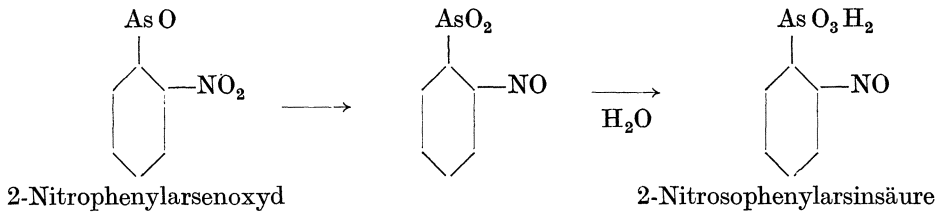
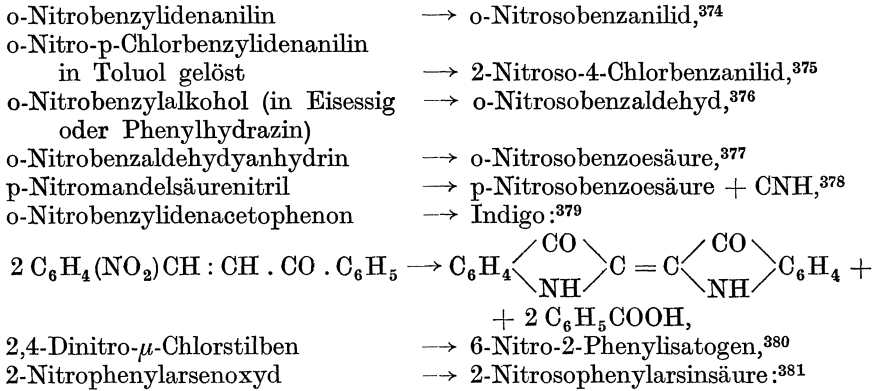
³⁶⁹ F. SACHS und SICHEL, Chem. Ber. 37, 1870 (1904).

³⁷⁰ G. CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5), 11, I, 277 (1902).

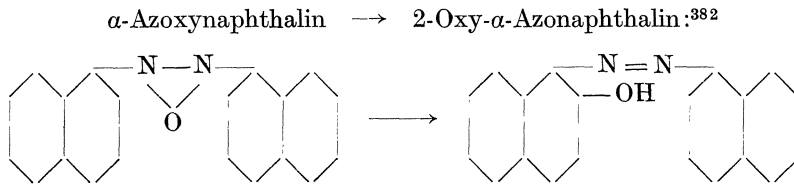
³⁷¹ H. SUIDA, Jahrb. f. prakt. Chem. 84, 829 (1911).

³⁷² F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

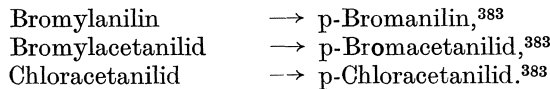
empfindlich sind. *o*-Nitrozimtaldehyd bildet nach CIAMICIAN und SILBER³⁷³ eine Ausnahme. Weitere Beispiele für Umwandlungen sind:



Wie bei den bisher genannten Verbindungen ist auch bei den Umlagerungen der Azoxyverbindungen die Wanderung des Sauerstoffes charakteristisch. So z. B.



Andere Umwandlungen:



³⁷³ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Rend. d. Linc. (5), 11, I, 277 (1902).

³⁷⁴ F. SACHS und R. KEMPF, Chem. Ber. 35, 2715 (1902).

³⁷⁵ F. SACHS und SICHEL, Chem. Ber. 37, 1870 (1904).

³⁷⁶ F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

³⁷⁷ F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

³⁷⁸ G. HELLER, Chem. Ber. 46, 280 (1913).

³⁷⁹ ENGLER und DORANT, Chem. Ber. 28, 2497 (1895).

³⁸⁰ P. PFEIFFER, Chem. Ber. 45 1819 (1912). P. PFEIFFER und KRAMER, Chem. Ber. 46, 3662 (1913).

³⁸¹ KARRER, Chem. Ber. 47, 1784 (1914).

³⁸² O. BAUDISCH und R. FÜRST, Chem. Ber. 45, 3426 (1912). Vgl. auch O. BAUDISCH, Chem. Ztg. 35, 1141 (1911).

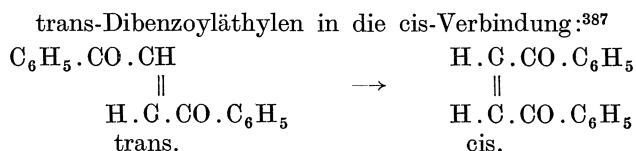
³⁸³ DHAR, Chem. Zentralbl. 1922, I, 114.

Im Sonnenlicht und zerstreuten Tageslicht (wirksam ist besonders das langwellige Ultraviolett) verfärben sich die Lösungen der Leukoverbindungen von p-Rosanilin, Kristallviolett, Viktoriablauf, Malachitgrün, Brillantgrün und der Karbinolbasen aus Kristallviolett und Malachitgrün in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Es handelt sich dabei um ein umgekehrtes photochemisches Gleichgewicht.³⁸⁴

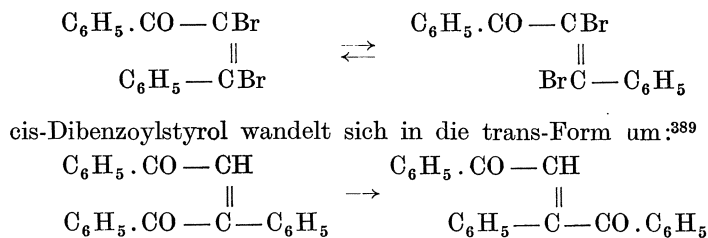
62. Konfigurationsänderungen. Hierher gehörende Änderungen sind bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Oximen und Diazoniumverbindungen beobachtet.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die stabilen hochschmelzenden α -Formen einer Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe können nach STOERMER^{385 386} in die niedriger schmelzenden labilen β -Formen durch ultraviolettes Licht umgewandelt werden. Es seien hier die Umwandlungen der stabilen (α)-Formen diaryl-substituierter Brom- und Chloräthylene in die entsprechenden β -Formen erwähnt, die z. B. in alkoholischer oder ätherischer Lösung bei mehrtägiger Uviolbestrahlung eintreten.

Ungesättigte Ketone. Quantitativ wandelt sich im Sonnenlicht um



Unter denselben Bedingungen wandeln sich die beiden Dibrombenzoylphenylacetylene ineinander um:³⁸⁸



Ähnliche Umwandlungen fanden STOBBE und WILSON bei den Nitrobenzaldehydoxybenzoinen.³⁹⁰ Bei dem m- und dem p-Nitroderivat entstanden sogar je drei verschiedene Isomere, welche sich durch die üblichen stereochemischen Formelbilder nicht darstellen ließen.

Ungesättigte Säuren. Am bekanntesten und besten untersucht ist die Umwandlung der Maleinsäure in die Fumarsäure, die sowohl in festem, wie in

³⁸⁴ J. LIFSCHITZ und CH. L. JOFFÉ, ZS. f. phys. Chem. 97, 426 (1921).

³⁸⁵ R. STOERMER, Chem. Ber. 42, 4871 (1909).

³⁸⁶ R. STOERMER und SIMON, Chem. Ber. 37, 4165 (1904). LIEBIGS Ann. 342, 6 (1905). R. STOERMER und SIMON, LIEBIGS Ann. 342, 11 (1906).

³⁸⁷ C. PAAL und SCHULTZE, Chem. Ber. 33, 3795 (1900); Chem. Ber. 35, 168 (1902); vgl. auch STOERMER und SIMON, LIEBIGS Ann. 342, 13 (1905); STOERMER, Chem. Ber. 42, 4866 (1909).

³⁸⁸ CH. DUFRAISSE, C. r. 158, 1691 (1914).

³⁸⁹ OLIVERI-MANDALÀ, Gaz. chim. ital. 45, II, 138 (1913).

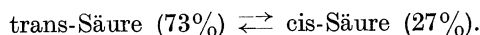
³⁹⁰ STOBBE und WILSON, LIEBIGS Ann. 374, 237 (1910).

gelöstem Zustand vor sich geht.³⁹¹ WISLICENUS fand die Sensibilisierung dieser Umwandlung durch Brom.³⁹² Im Uviollicht findet der umgekehrte Vorgang statt.³⁹³ (Über Prüfung des Äquivalentgesetzes s. S. 76.) Auch Bromfumarsäure, in Alkohol gelöst, geht im Uviollicht in Brommaleinsäure über.³⁹⁴

Andere Umwandlungen:

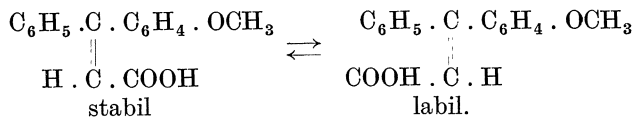
Im Quarzultraviolett werden Crotonsäure und ihr Amid in die labilen Formen umgewandelt.³⁹⁵ Im Uviollicht wandelt sich das labile Isocrotonsäureamid beim Versetzen seiner benzolischen Lösung mit einer Spur Jod in das stabile Amid um.³⁹⁶ Aus Angelicasäure entsteht die Tiglinsäure,³⁹⁷ aus dem Dibromadditionsprodukt der Angelicasäure das Dibromid der Tiglinsäure,³⁹⁸ aus Allofurfuracrylsäure die Furfuracrylsäure.³⁹⁹

Näher untersucht ist die trans-cis-Umwandlung der Zimtsäure. Bei Bestrahlung mit Wellenlängen von 330 bis 270 μ erhält man in Lösungen einen stationären Zustand⁴⁰⁰



Aus trans-Zimtsäure in Benzol gelöst, entsteht die labile Form der Isozimtsäure.⁴⁰¹ Feste trans-Zimtsäure gibt unter Polymerisation α -Truxillsäure.

Allozimtsäure in Benzol wandelt sich im Ultraviolett in gewöhnliche Zimtsäure⁴⁰² um, benzolische Phenylisocrotonsäure in die Alloform,⁴⁰³ die stabile o-Anisylzimtsäure in die labile Form⁴⁰⁴ (in benzolischer oder wässriger Natriumsalzlösung):



Der umgekehrte Vorgang findet bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht statt,⁴⁰⁵ ähnlich wird die labile Cinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht bei Gegenwart von Jod umgewandelt.⁴⁰⁶

Im Uviollicht wandeln sich um:

Die o-Chlor- und die o-Methoxy-Zimtsäure und die Piperonylacrylsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Brom⁴⁰⁷ in die Alloformen, ebenso die β -Methyl-, Äthyl-, Propyl-, sowie die p- β -Dimethyl- und die p-Methylzimtsäure.⁴⁰⁸

³⁹¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

³⁹² J. WISLICENUS, Chem. Ber. 29, 1080 (1897).

³⁹³ R. STOERMER, Chem. Ber. 42, 4870 (1909).

³⁹⁴ R. STOERMER, Chem. Ber. 44, 661 (1911).

³⁹⁵ STOERMER und E. ROBERT, Chem. Ber. 55, 1033 (1922).

³⁹⁶ STOERMER und STOCKMANN, Chem. Ber. 47, 1790 (1914).

³⁹⁷ C. LIEBERMANN, Chem. Ber. 28, 1443 (1896).

³⁹⁸ J. WISLICENUS, LIEBIGS Ann. 272, 55 (1892).

³⁹⁹ ROLOFF, ZS. f. phys. Chem. 26, 337 (1898).

⁴⁰⁰ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4865 (1909); 44, 667 (1911); 47, 1806 (1914).

⁴⁰¹ STOERMER, Chem. Ber. 44, 4869 (1911).

⁴⁰² STOERMER, Chem. Ber. 42, 4870 (1909).

⁴⁰³ STOERMER und STOCKMANN, Chem. Ber. 47, 1793 (1914).

⁴⁰⁴ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4868 (1909).

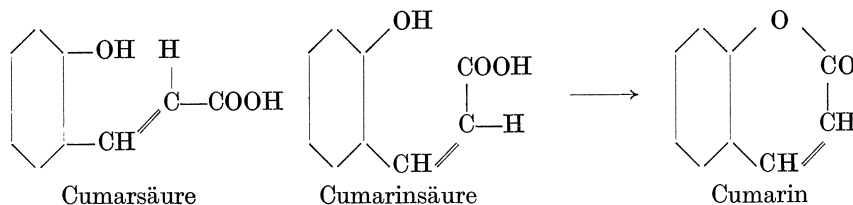
⁴⁰⁵ STOERMER und FRIEDERICH, Chem. Ber. 41, 326 (1908).

⁴⁰⁶ C. LIEBERMANN, Chem. Ber. 28, 1446 (1895).

⁴⁰⁷ STOERMER, Chem. Ber. 44, 639, 659 (1911).

⁴⁰⁸ STOERMER, GRIMM und LAAGE, Chem. Ber. 50, 959 (1917).

Analoge Umwandlungen wie bei den Zimtsäuren findet man bei den Cumar- und Cumarinsäuren. Auch hier tritt ein stationärer Zustand ein, der bei Uviolbelichtung bei 75% der labilen Form liegt.⁴⁰⁹ Cumarinsäure⁴¹⁰ und auch ihr Methyl-ester⁴¹¹ geben in benzolischer und methylalkoholischer Lösung 75% Cumarin (wahrscheinlich auf dem Wege über Cumarinsäure):



Vollständig (100%) oder nahezu vollständig verlaufen die Umwandlungen:

Acetyl-o-Cumarsäure \longrightarrow labile Acetylcumarinsäure (100%),⁴¹²
 Äthylcumarsäure (alkohol. Lsg.) \longrightarrow Äthylcumarinsäure (fast 100%),⁴¹³
 Propylcumarsäure \longrightarrow Propylcumarinsäure (80%).⁴¹³

Ähnlich verhalten sich die Amide, sowie die Benzoyl- und die o-Nitro-cumarsäure.⁴¹³

Oxime. Bei Belichtung gehen oft die labilen Formen der Oxime in die stabilen über, z. B.

anti-Nitrobenzaldoxim \longrightarrow syn-Derivat (sowohl o-, wie m- und p-Verbindung),⁴¹⁴

die hochschmelzende α -Form } \longrightarrow niedrigschmelzende Form (40%),⁴¹⁵
 des Toluylphenylketoxim }
 stabiles Anisylphenyl-Ketoxim \longrightarrow labiles Derivat.⁴¹⁵

Diazokörper. syn-Cyanür des Tribromdiazobenzols, in trockenem Benzol belichtet, gibt das anti-Cyanür.⁴¹⁶

Ungesättigte Alkohole. WINDAUS und HESS³² fanden bei bestrahltem Cholesterin, das durch häufige Umkristallisation gereinigt war, antirachitische Wirkung. Nach chemischer Reinigung — Überführung in Dibromid und nachfolgende Entbromung mittels Zinkstaub — wird das Cholesterin aber durch Bestrahlung nicht mehr physiologisch aktiviert. Die antirachitische Wirkung entsteht also nicht durch Belichtung des Cholesterins, sondern eines anderen Provitamins, wahrscheinlich des Ergosterins, das dem physikalisch gereinigten Cholesterin in Spuren beigemischt war. Es ist anzunehmen, daß aus dem Ergosterin unter Polymerisation oder Isomerisierung das antirachitische Vitamin entsteht.^{417 418}

⁴⁰⁹ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4866 (1909).

⁴¹⁰ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4867 (1909).

⁴¹¹ STOERMER, Chem. Ber. 44, 650 (1911).

⁴¹² STOERMER, Chem. Ber. 44, 650 (1911).

⁴¹³ STOERMER, Chem. Ber. 44, 645, 651, 654 (1911).

⁴¹⁴ F. SACHS und R. KEMPF, Chem. Ber. 35, 2704 (1902); GABRIEL, Chem. Ber. 16, 520 (1883); GOLDSCHMIDT, Chem. Ber. 26, 2101 (1893); CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 4266 (1903).

⁴¹⁵ STOERMER, Ber. 44, 667 (1911).

⁴¹⁶ R. CIUSA, Rend. d. Linc. (5), 15, II, 136 (1906).

⁴¹⁷ WINDAUS und HESS, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Gött., Math.-phys. Klasse 1926, S. 175.

⁴¹⁸ WINDAUS, LIEBIGS Ann. 460, 225, 235 (1928).

63. Polymerisation. Zu den photochemischen Polymerisationsvorgängen ist die wichtigste Lichtreaktion, die Assimilation der Pflanzen zu rechnen. Wie bei den photochemischen Prozessen, die unter Änderung der Konfiguration verlaufen (Ziffer 62), treten auch Polymerisationen nur bei ungesättigten Verbindungen auf. Erfolgt im Licht gleichzeitig Isomerisierung und Polymerisierung, so wird die Zahl der möglichen Reaktionsprodukte stark vergrößert: die beiden Isomere können sich gegenseitig binden oder auch wechselseitig. Bemerkenswert ist das verschiedene Verhalten eines Stoffes, wenn er allein oder in Lösung, oder in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand belichtet wird.

Acetylen polymerisiert sich im Ultraviolett zu Benzol, Derivate des Acetylen zu den entsprechenden Benzolderivaten,⁴¹⁹ Äthylen gibt ein wachsartiges und ein flüssiges Produkt.⁴¹⁹

Im Sonnenlicht wandelt sich Styrol (fest oder in Benzol gelöst) in das polymere m-Styrol,⁴²⁰ dieses im Uviollicht wieder teilweise in Styrol um.

Stilben in Benzollösung gibt nach mehr als zweijähriger Bestrahlung durch die Sonne dimolekulares Stilben⁴²¹, die Polymerisation tritt in Alkohol-, Äther-, Chloroform-, Trichloräthylen- und Pyridinlösung nicht ein. Die Lage des Gleichgewichtes Stilben \rightleftharpoons Distilben ist also vom Lösungsmittel abhängig. Durch ultraviolettes Licht wandelt sich das feste Distilben teilweise in Isostilben um.⁴²¹

Im Sonnenlicht polymerisiert sich Phenylbutadien $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$ zu Bisphenylbutadien.⁴²²

Anthracen mit von Quarz durchgelassenem Ultraviolett belichtet gibt in Lösungen, z. B. siedendem Phenetol Dianthracen.⁴²³ Im Dunkeln geht die Reaktion zurück.

Dihydroanthracen wandelt sich im Sonnenlicht in Paranthracen unter Wasserstoffabspaltung um.⁴²⁴

Formaldehyd in wässrigen Lösungen bildet hauptsächlich Glykolaldehyd:



und außerdem Ameisensäure.⁴²⁵

Benzaldehyd wandelt sich in ein Trimeres⁴²⁶ und dieses gleichzeitig in ein Isomeres um.⁴²⁷ Phenylacetaldehyd gibt bei Belichtung ein zähflüssiges Polymeres,⁴²⁷ Zimtaldehyd gibt verschiedene Isomere.⁴²⁸ Zinnamylidenmalonsäure wird dimerisiert,⁴²⁹ ebenso β -Methylcumarsäure.⁴³⁰

⁴¹⁹ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 155, 207 (1912).

⁴²⁰ SIMON, LIEBIGS Ann. 31, 287 (1839); J. BLYTH und A. W. HOFMANN, LIEBIGS Ann. 33, 289 (1845); KRAKAU, Chem. Ber. 11, 1260 (1878); LEMOINE, C. r. 125, 530 (1879); H. STOBBE und POSNJAK, LIEBIGS Ann. 371, 259 (1910); H. STOBBE, Chem. Ber. 47, 2701, (1914).

⁴²¹ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4871 (1919).

⁴²² H. STOBBE und F. REUSS, Chem. Ber. 45, 3496 (1912).

⁴²³ LUTHER und WEIGERT, ZS. f. phys. Chem. 51, 297 (1903); 53, 395 (1905); BYCK, ZS. f. phys. Chem. 62, 454 (1914).

⁴²⁴ H. MEYER und ECKERT, Monatsh. f. Chem. 39, 241 (1918).

⁴²⁵ PRZIBRAM und FRANKE, Chem. Ber. 44, 1035 (1911).

⁴²⁶ CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5), 18, I, 216 (1909).

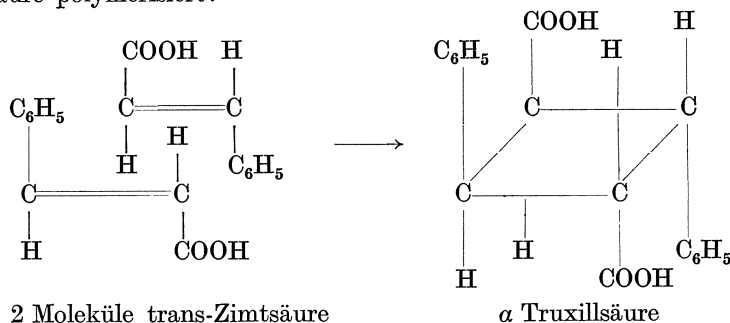
⁴²⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

⁴²⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

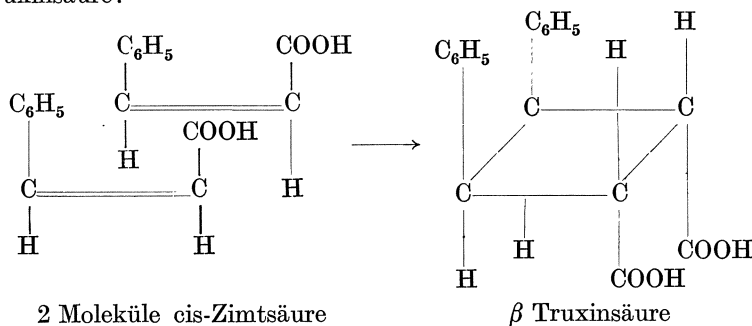
⁴²⁹ LIEBERMANN, Chem. Ber. 28, 1440 (1895); C. N. RIJBER, Chem. Ber. 35, 2411 (1902); H. STOBBE, Chem. Ber. 45, 3397 (1912).

⁴³⁰ J. BERTRAM und R. KÜRSTEN, Jahrb. f. prakt. Chem. 51, 322 (1895).

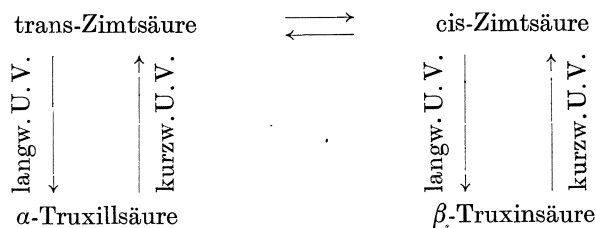
Besonders interessant und gut untersucht sind die Polymerisationen der Zimtsäuren. Zimtsäure wird im flüssigen Zustand und in Lösung bei Belichtung nur isomerisiert, im festen Zustand isomerisiert und polymerisiert. Hier werden nur die Erscheinungen im festen Zustand besprochen. Es gibt vier Formen der festen Zimtsäure, die trans-Säure (S. P. 133⁰) und drei cis-Formen (S. P. 42⁰, 58⁰, 68⁰). Die feste trans-Zimtsäure wird im langwelligen Ultraviolett zu α -Truxillsäure polymerisiert:^{430 431}



Dagegen entsteht aus der festen cis-Zimtsäure im langwelligen Ultraviolett die β -Truxinsäure:



Die stereoisomeren festen Monomere werden im Licht wechselseitig isomerisiert, die Dimeren durch kurzwelliges Ultraviolett depolymerisiert, so daß man die Vorgänge durch das Schema

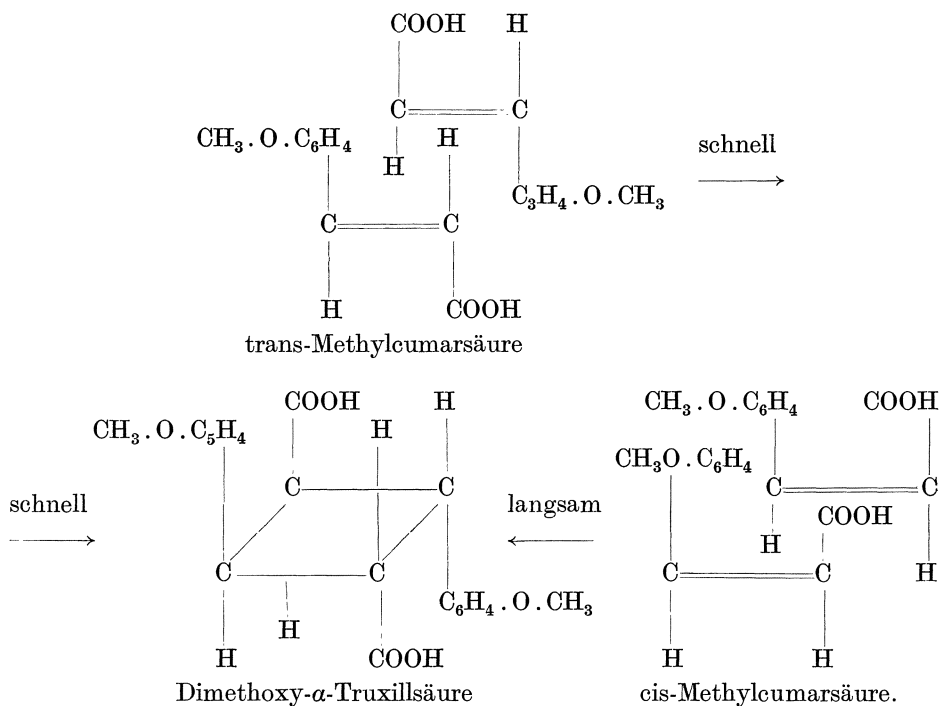


darstellen kann. (Eingehende Besprechung der Dimerisierung der Zimtsäure, vgl. F. BACHÉR: Chem. Reaktionen organ. Körper im ultrav. Licht, S.1826ff, ABDERHALDENS Hdb. d. biolog. Arbeitsmethoden.)

⁴³¹ C. N. RIJBER, Chem. Ber. 35, 2908 (1902); CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 35, 4128 (1902); STOERMER und SCHOLTZ, Chem. Ber. 54, 85 (1921); DE JONG, Kon. ak. Wet. 26, 548 (1917); STOBBE und STEINBERGER, Chem. Ber. 55, 2229 (1922):

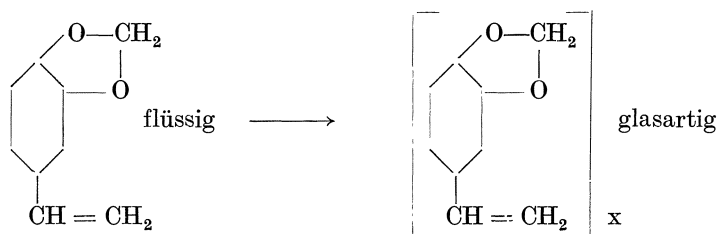
Feste Cumarsäure wird im Ultraviolett (bis $270 \mu\mu$ zu 80%, bis $180 \mu\mu$ zu 60%) in Biscumarsäure dimerisiert, diese selbst wird unter denselben Bedingungen zu 20% bzw. 40% depolymerisiert.

Die cis- und die trans-Methylcumarsäure werden im Licht zu derselben Dimethoxy-Truxillsäure dimerisiert,⁴³² aber mit verschiedener Geschwindigkeit:



Dies legt den Gedanken nahe, daß aus der cis-Säure zuerst die trans-Form entsteht und diese dann in entgegengesetzter Stellung je zweier Molekeln zur Dimethoxy- α -Truxillsäure polymerisiert. Es besteht also ein Unterschied gegenüber der Polymerisation der trans- und cis-Zimtsäuren. Eine größere Anzahl ähnlicher Polymerisationen fand A. STOBBE.⁴³³

Von Interesse ist noch die im Sonnenlicht eintretende Umwandlung des eine farblose Flüssigkeit bildenden m-, p-Methylenedioxystryrol in ein Polymeres von fester farbloser glasiger Beschaffenheit.⁴³⁴

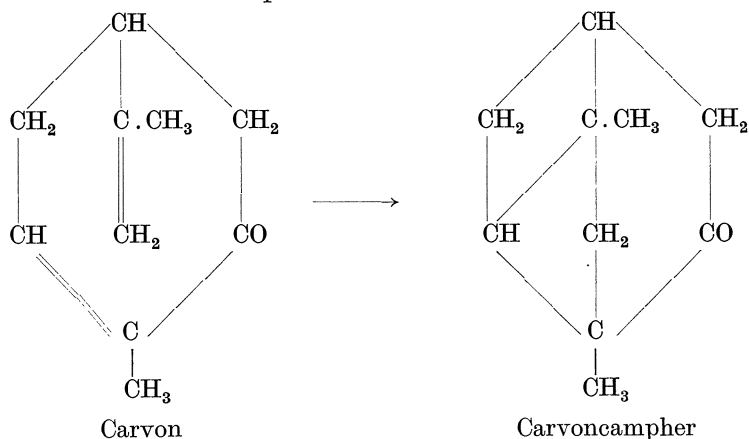


⁴³² H. STOBBE, Vortrag auf d. 87. Naturforsch.-Vers. zu Leipzig 1922. Referat: Chem. Ztg. 121, 915 (1922).

⁴³³ H. STOBBE, Chem. Ber. 45, 3401 (1912).

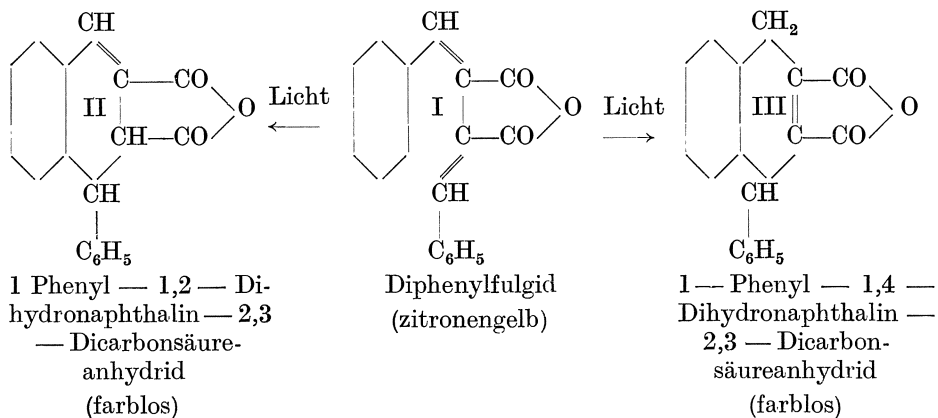
⁴³⁴ Vgl. HOUBEN-WEYL, Die Meth. d. org. Chemie, Bd. 2, S. 1032.

64. Intramolekulare Aneinanderlagerung. Hierher gehört die photochemische, im Sonnenlicht stattfindende Umwandlung von in wäßrigem Alkohol gelöstem Carvon in Carvoncampher:⁴³⁵



die durch intramolekulare Aneinanderlagerung zweier ungesättigter Gruppen erfolgt.

H. STOBBE⁴³⁶ beobachtete bei den Fulgiden viele photochemische kernsynthetische Prozesse, die unter Ringschluß und Verschwinden nur einer Doppelbindung verlaufen. Dabei entstehen Dihydronaphthalinderivate. Es kommen drei Fulgidreaktionen in Frage: 1. Stereoisomerisierung des Fulgids zum Allofulgid, 2. Bildung eines Strukturisomeren des Allofulgids, 3. Oxydation des Strukturisomeren zu einem isomeren Anhydrid. Von diesen ist die zweite eine ausgesprochene Lichtreaktion,⁴³⁷ sie verläuft beim gelben Diphenylfulgid I zu zwei farblosen Isomeren II und III:

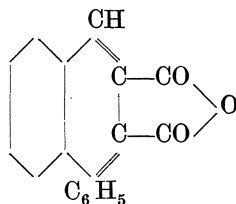


⁴³⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 41, 1931 (1908). SERNAGIOTTO, Gaz. chim. ital. 48, I, 52 (1918).

⁴³⁶ Nach STOBBE bezeichnet man als Fulgide die Anhydride der Butadien $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH}$ β - γ -Dicarbonsäuren $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH}$; diese nennt STOBBE Fulgensäuren.

⁴³⁷ H. STOBBE, ZS. f. Elektrochem. 482 (1908); vgl. HOUBEN-WEYL, I. c., Bd. 2, S. 1033.

Aus II und III entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff das stabile 1-Phenyl-naphthalin-, 2,3-Dicarbonsäureanhydrid:



65. Depolymerisation. Seltener sind durch Licht bewirkte Depolymerisationen. Erwähnt wurden schon die Depolymerisationen der α -Truxill-säure.⁴³⁸ Polyterpene werden in die einfachen Terpene gespalten. Aus in Uviolglasröhrchen eingeschlossenem Metastyrol (Benzollösung) entsteht etwas Styrol.⁴³⁹

C. Organische Lichtreaktionen. Spaltungen und Zersetzungen bei Belichtung

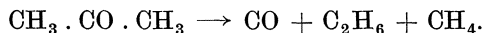
Bisher ist nur ein Fall der Ionisierung eines organischen Stoffes unter dem Einfluß von Licht bekannt und näher untersucht worden: In Hexan gelöstes Anthracen wird bei Bestrahlung mit Ultraviolett elektrisch leitend.⁴⁴⁰ Viel größer ist die Zahl der Verbindungen, die durch das Licht chemisch zerlegt werden.

Zinkdiäthyl $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wird im Quarzlampe Licht in wenigen Minuten in metallisches Zink und Äthan zerlegt. Anscheinend tritt dabei noch eine wasserstoffärmere Verbindung auf, die sich mit unzersetztem Zinkäthyl vereinigt.⁴⁴¹

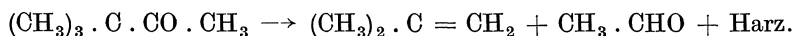
Formamid HCONH_2 zerfällt im Sonnenlicht in $\text{CO} + \text{NH}_3$.⁴⁴¹

Das mittlere U.-V. bewirkt umgekehrt die Vereinigung von CO und NH_3 .

Die Ketone erleiden außer photohydrolytischer Spaltung (s. w. u.) auch direkten Zerfall. So wird Aceton in wenigen Minuten in CO , Äthan und Methan zerlegt:³



Diäthylketon zerfällt in CO , Butan und CH_4 (im U.-V.), Pinakolin im Sonnenlicht in Butylen (?) Acetaldehyd und ein Harz.⁴⁴²



Die übrigen Photolysen kann man nach J. HOUBEN in folgende Untergruppen ordnen: 1. Desoxydationen, 2. Dehydrierungen und 3. Photohydrolysen, je nachdem die Photolyse in einer Abgabe von Sauerstoff (event. an einen oxydierbaren Körper), Abgabe von Wasserstoff oder aber einer Zersetzung unter Mitwirkung des Wassers besteht.

⁴³⁸ STOERMER und FOERSTNER, Chem. Ber. 52, 263 (1919).

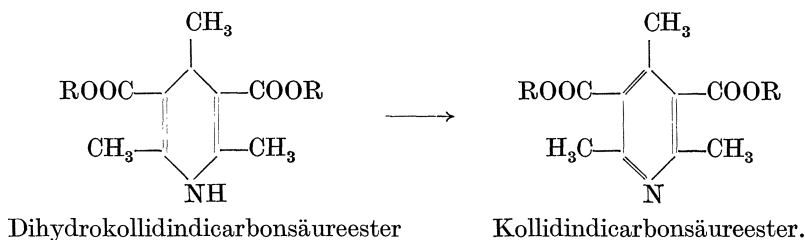
⁴³⁹ H. STOBBE, Chem. Ber. 47, 2702 (1904).

⁴⁴⁰ M. VOLMER, ZS. f. wiss. Phot. 16, 186, 1917.

⁴⁴¹ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 155, 207.

⁴⁴² BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 151, 478.

Ähnlich ist die Dehydrierung⁴⁵³

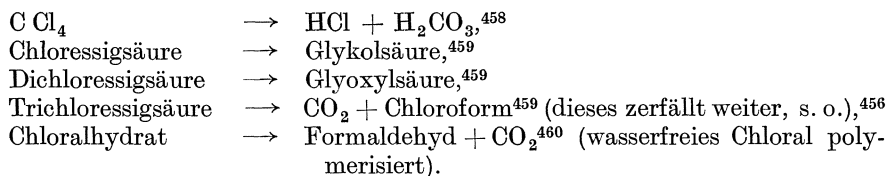


Beim Belichten des Dihydroesters mit Benzophenon wird der Ester ebenfalls dehydriert, dabei geht das Benzophenon in Benzpinakon über.⁴⁵⁴

Vanillin, in Alkohol gelöst (auch in anderen Lösungsmitteln), gibt im bläulichen Licht Dihydrovanillin, rotes Licht ist unwirksam.⁴⁵⁵

68. Photohydrolysen. Da Wasser auch im Dunkeln verseifend wirkt, sind die hier in Betracht kommenden Prozesse als katalytische Lichtreaktionen anzusehen: das Licht bewirkt eine Beschleunigung der Hydrolyse.

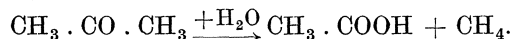
Unter den halogenhaltigen Verbindungen sind die Jodverbindungen am leichtesten im Licht zu hydrolysieren, weniger gut die Brom- und Chlorverbindungen. Im Quarzlicht wird Äthylbromid bei Gegenwart von Wasser und Eisenchlorid zu Alkohol und Bromwasserstoff verseift.⁴⁵⁶ Chloroform gibt mit Alkohol oder Wasser Ameisensäure, die dann photochemisch weiter zerfällt,⁴⁵⁶ dagegen entsteht aus Chloroform bei Anwesenheit von Sauerstoff Phosgen.⁴⁵⁷ Andere Photohydrolysen aliphatischer Halogenverbindungen sind:



Photohydrolysen aromatischer Halogenverbindungen:

Brombenzol wird im Ultraviolett bei Anwesenheit von Eisenchlorid und Wasser zu Phenol und Bromwasserstoff hydrolysiert, Chlorbenzol bleibt unverändert,⁴⁶¹ aus Benzylchlorid entsteht Benzylalkohol und Salzsäure.⁴⁶¹

Zu den photolytischen Spaltungen halogenfreier Verbindungen ist die Spaltung des Acetons in Essigsäure und Methan bei Bestrahlung mit U.-V. zu rechnen, die deshalb bemerkenswert ist, weil es sich nicht um eine gewöhnliche Verseifung handelt:⁴⁶²



⁴⁵³ CIAMICIAN und SILBER, vgl. J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem. S. 363.

⁴⁵⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

⁴⁵⁵ CIAMICIAN und SILBER, C. r. 1902, II, 1088. E. PUXEDDU, C. r. 1912, I, 724.

⁴⁵⁶ A. BENRATH, Lieb. Ann. 382, 222 (1911).

⁴⁵⁷ SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl. 43, 218 (1906).

⁴⁵⁸ A. BENRATH, Lieb. Ann. 382, 222 (1911).

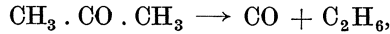
⁴⁵⁹ H. EULER und H. CASSEL, Ark. f. K. 4, 1 (1913); ZS. f. phys. Chem. 84, 371 (1913).

⁴⁶⁰ A. BENRATH, Lieb. Ann. 382, 222 (1911).

⁴⁶¹ H. EULER und H. CASSEL, ZS. f. phys. Chem. 84, 371 (1913).

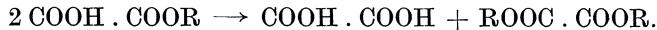
⁴⁶² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

Diese Zersetzung tritt nur im geschlossenen Rohr ein. Bei Anwesenheit von Luft entsteht Essigsäure und Ameisensäure.⁴⁶² Bei Ultraviolettbestrahlung im geschlossenen Rohr läuft neben der Zersetzung in Essigsäure und Methan eine Spaltung in Äthan und Kohlenoxyd:⁴⁶³



doch tritt dieser Vorgang bei reinem, wasserfreiem Aceton im Sonnenlicht nicht ein.⁴⁶³ Ist Eisennitrat zugegen, so wird das wässrige Aceton in Essigsäure und Kohlensäure gespalten,⁴⁶⁴ daneben tritt Formaldehyd und HCN auf.

Im Sonnenlicht leicht zersetzlich sind Äthyloxalsäure und Methyloxalsäure in wässriger Lösung. Es entsteht, besonders schnell bei der Methyloxalsäure, durch gleichzeitige Verseifung und Veresterung Oxalsäure und neutraler Oxalsäureester:⁴⁶⁵



Dieser Vorgang ist eine katalytische Lichtreaktion, da er auch im Dunkeln langsam erfolgt.⁴⁶⁶ In die Reaktionsgleichung geht das Wasser nicht ein und tatsächlich erleiden auch reine wasserfreie Äthyl- und Methyloxalsäure dieselbe Zersetzung.⁴⁶⁷

Ultraviolettes Licht beschleunigt die Verseifung von Essigester durch Natronlauge.⁴⁶⁷

Photohydrolysen sind auch bei den Kohlehydraten bekannt. D. BERTHELOT und H. GAUDECHON teilen die Monosen nach ihrer Lichtempfindlichkeit in vier Gruppen:⁴⁶⁸

1. Die Ketosen werden von Wellenlängen $\lambda > 300 \mu\mu$ zersetzt,
2. die Aldosen von Wellenlängen $\lambda = 300$ bis $\lambda = 250 \mu\mu$,
3. die rein alkoholischen Zuckerarten mit linearer Kette von $\lambda = 250$ bis $\lambda = 200 \mu\mu$,
4. die rein alkoholischen Zuckerarten mit geschlossener Kette durch $\lambda < 200 \mu\mu$.

In neutraler⁴⁶⁹ und saurer⁴⁷⁰ Lösung wird die Invertierung des Rohrzuckers durch ultraviolettes Licht stark beschleunigt, ebenso wird Maltose hydrolysiert.⁴⁷⁰

Bei Belichtung wässriger d-Fruktoselösungen (4 bis 10%) erhält man Kohlenoxyd, Kohlensäure und Formaldehyd.⁴⁷¹

Ultraviolette Strahlen spalten Stärke, daneben treten Oxydationen auf, und es entstehen Formaldehyd, Pentosen, reduzierende Zucker, Dextrine und Substanzen mit Säurecharakter.⁴⁷²

Einige Peptone und Proteine werden in Aminosäuren, Aldehyde und Aldehydosäuren,⁴⁷³ Glyceride und Polysaccharide in wässrigen Lösungen (1 bis 5%) bei Zusatz von Uransalzen hydrolysiert.⁴⁷³

In der hydroaromatischen Reihe treten Ringsprengungen bei Photo-

⁴⁶³ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 155, 207 (1912).

⁴⁶⁴ A. BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 86, 336 (1912).

⁴⁶⁵ DIELS und NAWIASKY, Chem. Ber. 37, 3678 (1904).

⁴⁶⁶ R. ANSCHÜTZ, Lieb. Ann. 254, 6 (1889).

⁴⁶⁷ J. POUGNET, Journ. Pharm. et Chim. 2, 540 (1910).

⁴⁶⁸ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 155, 1153 (1912).

⁴⁶⁹ H. EULER und H. OHLSEN, Journ. chem. phys. 9, 416 (1911).

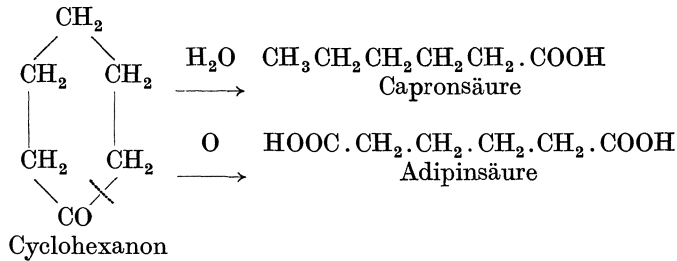
⁴⁷⁰ J. POUGNET, Journ. Pharm. et Chim. 2, 540 (1910).

⁴⁷¹ H. BIEERRY, V. HENRI und A. RANC, C. r. 151, 316 (1910).

⁴⁷² J. BIELECKI und WURMSER, C. r. 154, 1429 (1912).

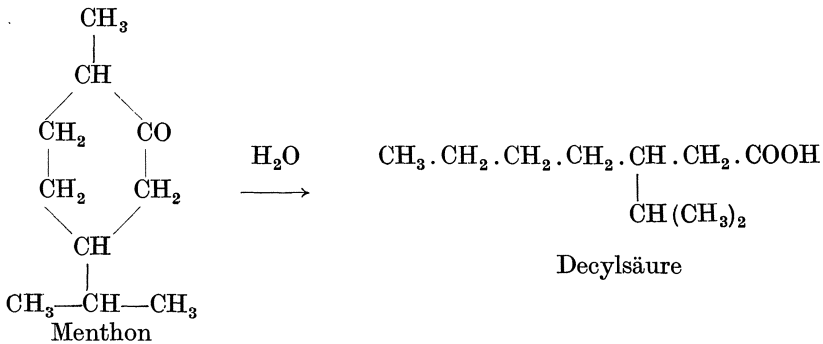
⁴⁷³ C. NEUBERG, Biochem. ZS. 13, 305 (1908). 27, 271 (1910).

hydrolysen ein. So entsteht aus dem Cyclohexanon die n-Capronsäure und Adipinsäure.⁴⁷⁴

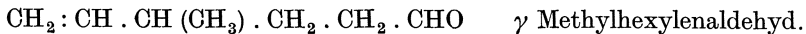


Nebenher bildet sich etwas Hexylenaldehyd.

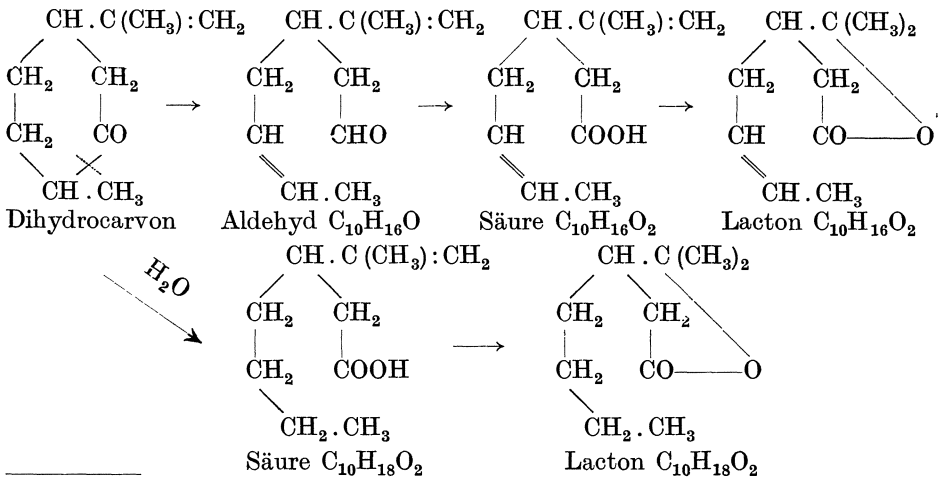
Ähnlich geht Menthon in wässrig-alkoholischer Lösung in eine Decylsäure (und einen Aldehyd) über:⁴⁷⁴



und entsprechend entsteht aus dem o-Methylcyclohexanon⁴⁷⁵ die Oenanth- und Acetylvaleriansäure, aus dem p-Methylcyclohexanon die 4-Methylcapronsäure und ein ungesättigter Aldehyd von der Formel



Die im Sonnenlicht eintretende Photohydrolyse von Dihydrocarvon verläuft nach CIAMICIAN und SILBER⁴⁷⁶ nach dem Schema

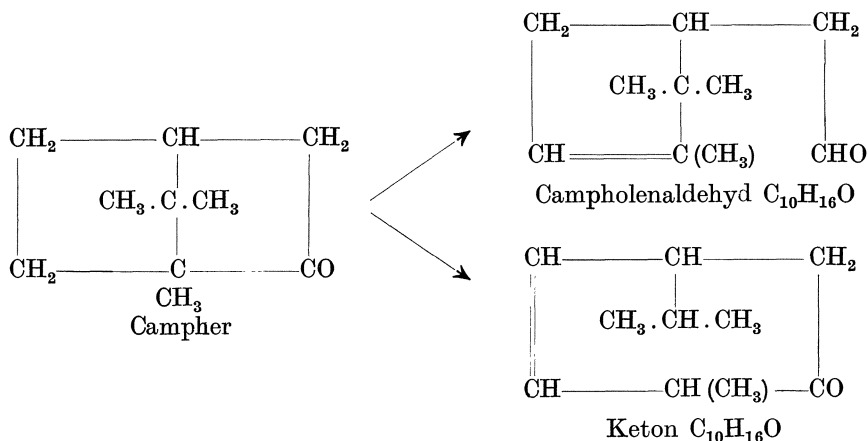


⁴⁷⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3077 (1913).

⁴⁷⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 41, 1070 (1908).

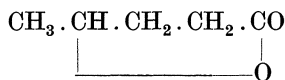
⁴⁷⁶ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 41, 1928 (1908).

Bei Belichtung von Campher in Alkohol und Wasser mit Sonnenlicht entsteht ein Öl, welches Campholenaldehyd und ein ungesättigtes Keton enthält:⁴⁷⁷



Bei Belichtung von Carvon in Alkohol-Wassergemisch entsteht ein campherähnliches Isomeres, der Carvoncampher ohne Photohydrolyse (s. Photoisomerisation S. 125). Aus Fenchon entsteht Kohlenoxyd, etwas Ameisensäure, ein Glykol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ und eine Flüssigkeit von terpenartigem Geruch.⁴⁷⁷

Wässrige Lösung von Lävulinsäure gibt bei Belichtung Propionsäure und Essigsäure, in alkoholischer Lösung erhält man dagegen γ -Valerolacton:

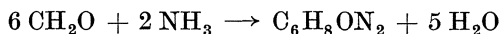


Lävulinsäure und Acetaldehyd.⁴⁷⁸

Sulfanilsäure wird zu Anilin und SO_3 photohydrolysiert.⁴⁷⁹

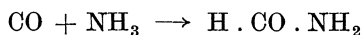
D. Organische Lichtreaktionen. Durch Belichtung bewirkte Anlagerungen (Amid- und Anilidbildungen)

Formaldehyd und Ammoniak geben, in methylalkoholischer Lösung mit Sonnenlicht bestrahlt, ein Alkaloid:



und daneben Trimethylamin, Hexamethylenetetramin und andere Amine.⁴⁸⁰

Kohlenoxyd und Ammoniak werden durch Licht der Wellenlängen $\lambda = 200$ bis $\lambda = 300 \mu\mu$ zu Formamid:



vereinigt, das im Sonnenlicht wieder zerfällt.⁴⁸¹

An die Doppelbindung der Crotonsäure lagern sich im Licht der Uviolampe

⁴⁷⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 43, 1340 (1910).

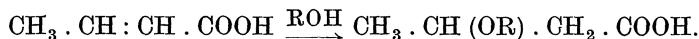
⁴⁷⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 40, 2415 (1907).

⁴⁷⁹ A. BENRATH, Lieb. Ann. 382, 22 (1911).

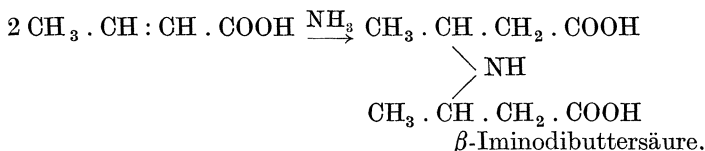
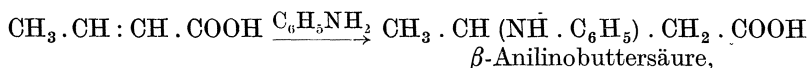
⁴⁸⁰ G. INGHILERRI, ZS. f. phys. Chem. 80, 64 (1912).

⁴⁸¹ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 155, 207.

Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol an, dabei entstehen die entsprechenden Derivate der Buttersäure:⁴⁸²



Anilin und Ammoniak verhalten sich ähnlich wie das Wasser und die Alkohole, sie bilden β -Anilinobuttersäure bzw. β -Iminodibuttersäure:⁴⁸³



Anilin und Acrylsäure vereinigen sich zu β -Anilinopropionsäure,⁴⁸³ p-Toluidin und Crotonsäure zu β -p-Toluidinobuttersäure.⁴⁸³

Andere Amidbildungen:

Ammoniak + Essigsäure (im Quarzlicht) \rightarrow Acetamid (5,3%),⁴⁸³

Ammoniumbenzoat in konz. ammoniakalischer Lösung \rightarrow Benzamid (wenig),⁴⁸³

Crotonsäure + Ammoniak \rightarrow Crotonsäureamid (sehr wenig).⁴⁸³

Andere Anilinbildungen im Quarzlampelichte:

Essigsäure + Anilin \rightarrow Acetanilid (fast quantitativ),⁴⁸³

Propionsäure + Anilin \rightarrow Propionsäureanilid ($\frac{2}{3}$ der theor. Menge),⁴⁸³

Benzoessäure + Anilin \rightarrow Benzanilid.⁴⁸³

E. Organische Lichtreaktionen, Photooxydationen

Chloroform, Bromoform und Jodoform werden durch Licht bei Anwesenheit von Sauerstoff oxydiert. Dies ist besonders wegen der Verwendung des Chloroforms bei Narkosen von Wichtigkeit, da bei der Oxydation das giftige Phosgen entsteht.⁴⁸⁴ Am Sonnenlicht zersetzt sich siedendes Bromoform in Brom, Bromwasserstoff, Kohlenstofftetrabromid, Wasser und Kohlenoxyd.⁴⁸⁵ Festes Jodoform wird durch das Licht nur langsam zersetzt, schneller in Lösung unter Jodausscheidung.⁴⁸⁶ Beim Belichten von Äthylbromid wird Brom frei,⁴⁸⁷ in Gegenwart von Wasser tritt Photohydrolyse ein (s. S. 128). Alkyljodide werden unter Jodabscheidung oxydiert, und zwar sowohl die reinen wie die in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Jodide. Wirksam ist nur ultraviolettes Licht. Alkoholische Lösungen zersetzen sich auch im Dunkeln, aber langsamer als im Licht. Während Methyl-,⁴⁸⁷ ⁴⁸⁸ Äthyl-⁴⁸⁷ und Propyljodid⁴⁸⁷ gleich empfindlich sind, ist

⁴⁸² STOERMER und STOCKMANN, Chem. Ber. 47, 1786 (1914).

⁴⁸³ STOERMER und ROBERT, Chem. Ber. 55, 1030 (1922).

⁴⁸⁴ SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl. 43, 218 (1906); ALLEIN, Phot. Arch. 1896, 348; DOTT, Phot. Arch. 1896, 348; A. BENRATH, Chem. Zentralbl. 1911, II, 584.

⁴⁸⁵ SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl. 42, 297 (1905); 43, 342 (1906).

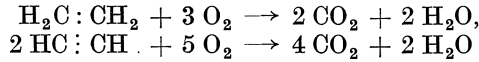
⁴⁸⁶ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 75, 337, 385 (1910); 76, 743 (1911); JOWISSEN, Chem. Weekbl. 2, 799 (1905).

⁴⁸⁷ H. STOBBE und P. SCHMITT, ZS. f. wiss. Phot. 20, 57 (1920).

⁴⁸⁸ SAKURAY, Journ. Chem. Soc. London 39, 485 (1911).

das sekundäre Isopropyljodid^{487 489} zersetzlicher als die primären Jodide. Unbeständig ist auch Allyljodid⁴⁸⁹ im Licht, ebenso Tetrachlormethan, Perchloräthan, Äthylenchlorid und Äthylenbromid.⁴⁹⁰

Äthylen⁴⁹¹ und Acetylen⁴⁹¹ werden im Quarzlampe Licht im Sinne der Gleichungen



oxydiert. Dabei treten die Nebenreaktionen

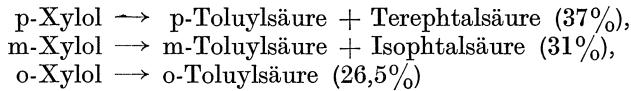


Benzol gibt durch Photooxydation mit Ozon Oxalsäure, mit Wasserstoff-superoxyd Oxalsäure und Phenol.⁴⁹²

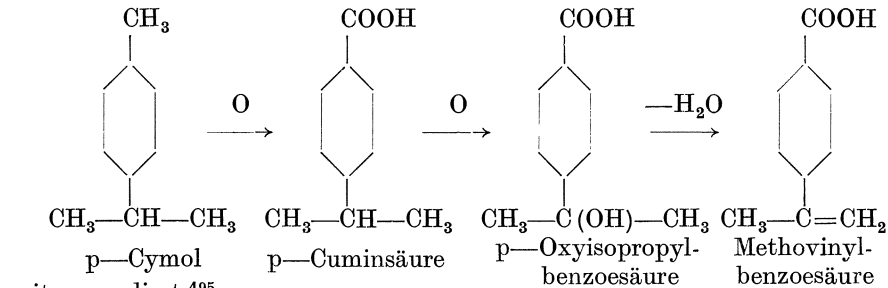
Bei Anwesenheit von etwas Wasser wird Toluol zu Benzoesäure (12%) und (wenig) Benzaldehyd oxydiert.⁴⁹³

Benzol wird mit Sauerstoff im Licht nicht oxydiert, im Gegensatz zu den Benzolhomologen.⁴⁹⁴ Aus diesen entstehen Kohlenwasserstoffperoxyde, die Oxydierbarkeit wächst mit der Anzahl der Methylgruppen: Xylol, besonders p-Xylol lagert, verglichen mit Toluol, eine vielfache Menge Sauerstoff an. Die Peroxydbildung wird durch Nitrobenzol gesteigert. Die Nitrotoluole sind in der Reihenfolge o-, m-, p-Verbindung in wachsendem Masse oxydierbar.

Im Sonnenlicht (6 Monate lange Bestrahlung) treten bei Gegenwart von Wasser die Oxydationen



ein,¹² daneben tritt stets Ameisensäure und eine Spur Aldehyd auf. p-Cymol wird zunächst zu p-Cuminsäure und diese dann nach dem Schema



weiter oxydiert.⁴⁹⁵

In Gegenwart von Phenanthrenchinon werden Kohlenwasserstoffe oxydiert, und zwar Toluol zu Benzoesäure, die Xylole zu den Toluylsäuren, gleichzeitig geht das Chinon in Diphensäure über.⁴⁹⁶

Weitere Photooxydationen von Kohlenwasserstoffen:

Äthylbenzol \rightarrow Acetophenon + Benzoesäure + Ameisensäure,⁴⁹⁷

Mesitylen \rightarrow Mesitylsäure + wenig Aldehyd + Spur Carbonsäure,⁴⁹⁷

⁴⁸⁹ TYNDALL, Jahresber. d. Chem. 1868, 108.

⁴⁹⁰ A. BENRATH und HERTEL, ZS. f. phys. Chem. 1924, S. 30.

⁴⁹¹ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 150, 1690 (1910).

⁴⁹² BANCROFT, Journ. of phys. Chem. 16, 556 (1912).

⁴⁹³ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 38 (1912).

⁴⁹⁴ H. SUIDA, Monatsh. f. Chem. 33, 1255.

⁴⁹⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 38 (1912).

⁴⁹⁶ A. BENRATH und A. v. MEYER, Chem. Ber. 45, 2707.

⁴⁹⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 417 (1913).

Pseudocumol \rightarrow 1,2 Dimethyl- und 1,3-Dimethyl-4-Benzoesäure + Spur Aldehydverbindung,⁴⁹⁷

Inden \rightarrow Phtalsäure und Homophtalsäure (?) + Harze,⁴⁹⁷

Naphthalin (nur in Gegenwart eines autoxydablen Stoffes wie Toluol bei Gegenwart von O_2)

\rightarrow Phtalsäure + Benzoessäure (aus dem Toluol entstanden),
+ Harze,⁴⁹⁷

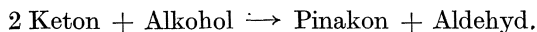
Tetralin \rightarrow (wenig) Phtalsäure + Harze,

Dihydroanthracen $C_{14}H_{12}$ \rightarrow Paranthracen.⁴⁹⁸

69. Oxydation der Alkohole und Phenole. Bei Belichtung von Methylalkohol mit Sauerstoff und Wasser erhält man Ameisensäure + Wasserstoff-superoxyd,⁴⁹⁹ mit Eisenchlorid dagegen Formaldehyd.⁵⁰⁰ Belichtet man mit Ferrinitrat, so entsteht Kohlensäure,⁵⁰¹ mit Kaliumnitrat entsteht KON: $CHOH + H_2O$ (Formhydroxamsaures Kali).⁵⁰²

Äthylalkohol (bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern) geht im Licht in Aldehyd + Essigsäure über,⁵⁰³ außerdem entsteht Glyoxal, Glyoxyl- und Ameisensäure. Die Oxydation wird beschleunigt durch Chromate, Wolframate und Vanadate,⁵⁰⁴ Salpetersäure, Eisennitrat, Toluol, p- oder m-Xylol,⁵⁰⁵ Anthrachinon,⁵⁰⁶ Chinon,⁵⁰⁷ Phenanthrenchinon,⁵⁰⁸ Thymochinon,⁵⁰⁹ Benzophenon, Acetophenon,⁵¹⁰ Benzaldehyd, Benzoin, Anisaldehyd, Vanillin,⁵¹¹ Alloxan.⁵¹²

Propylalkohol wird in Gegenwart von Benzophenon zu Acetaldehyd (und Spuren von Harz),⁵¹³ Isopropylalkohol bei Anwesenheit von Chinon⁵¹⁴ und Anthrachinon⁵¹⁵ zu Aceton oxydiert. Als Sauerstoffüberträger bei der Photooxydation des Butylalkohols wirkt Chinon,⁵¹⁴ des Amylalkohols p-Xylol.⁵¹⁶ Besonders eingehend hat COHEN⁵¹⁷ die oxydierende Wirkung von Benzophenon auf eine große Anzahl von Alkoholen untersucht. Wirksam sind die vom Keton absorbierten (violetten) Strahlen. Das allgemeine Schema, nach dem die Umsetzungen verlaufen, ist



Glycerinlösung (wässrige 20%) wird im Sonnenlicht allein nicht,⁵¹⁸ wohl aber bei Gegenwart von Brom oxydiert zu Glycerose, Mannit und Mannose,⁵¹⁹ Glucose

⁴⁹⁸ H. MEYER und ECKERT, Monatsh. f. Chem. 39, 241.

⁴⁹⁹ GIBBS, Philippine Journ. of Science 7, Serie A, S. 57 (1912).

⁵⁰⁰ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 72, 220 (1905). 86, 336 (1912).

⁵⁰¹ BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222 (1911).

⁵⁰² O. BAUDISCH, Chem. Ber. 44, 1009 (1911).

⁵⁰³ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 72, 220 (1905).

⁵⁰⁴ BENRATH, Lehrb. d. Photochem., Heidelberg 1912, S. 176.

⁵⁰⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3895 (1913).

⁵⁰⁶ MEYER und ECKERT, Monatsh. f. Chem. 39, 241 (1918).

⁵⁰⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 33, 2911 (1900).

⁵⁰⁸ BENRATH und v. MAYER, Chem. Ber. 45, 2707 (1912).

⁵⁰⁹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 34, 1530 (1901).

⁵¹⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 33, 2911 (1900).

⁵¹¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 32, I, 218.

⁵¹² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

⁵¹³ W. D. COHEN, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. 39, 243.

⁵¹⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 33, 2911 (1900).

⁵¹⁵ MEYER und ECKERT, Monatsh. f. Chem. 39, 341 (1918).

⁵¹⁶ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3896 (1913).

⁵¹⁷ W. D. COHEN, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. 39, 243.

⁵¹⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3896 (1913).

⁵¹⁹ CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5), 20, I, 76.

geht bei Anwesenheit von m-Xylol in Glucosan über.⁵²⁰ Die Oxydation der Glucose wird durch aromatische Aldehyde und Ketone sowie Chinon und Thymochinon beschleunigt.

Von den aromatischen Alkoholen wird der sehr lichtempfindliche o-Nitrobenzylalkohol (in Eisessig), wenn Phenylhydrazin zugegen ist, schnell oxydiert; dabei entwickelt sich Stickstoff.⁵²¹

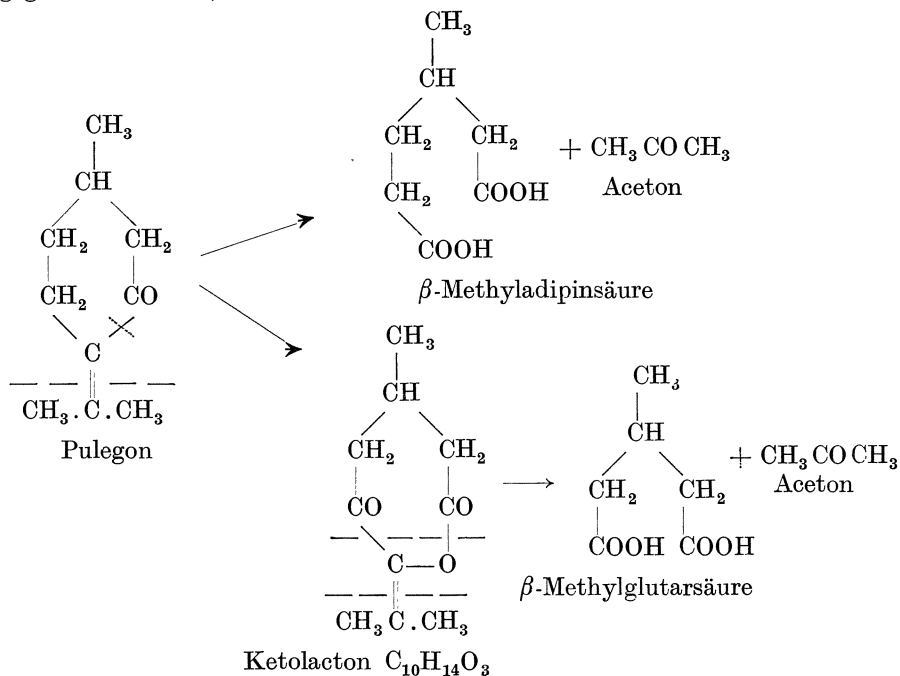
Viele Phenole werden im Licht oxydiert, so z. B. gewöhnliches Phenol (unter Rotfärbung). Farbänderungen, die wahrscheinlich auf Oxydationen zurückzuführen sind, erleiden auch o-, m- und p-Kresol,⁵²² m-Oxybenzoesäure⁵²² (p-Oxybenzoesäure nicht), Hydrochinoncarbonsäure,⁵²² Salicylsäure.⁵²²

70. Oxydation der Ketone und Chinone. Aceton wird in Gegenwart von Ferrinitrat sowie verdünnter Salpetersäure zu Formaldehyd und Essigsäure oxydiert.⁵²³

Die Oxydation der Cyclohexanons zu Capron- und Adipinsäure ist im Abschnitt „Photohydrolysen“ aufgeführt, ebenso die Oxydation des Dihydrocarvons.

Bei Bestrahlung von Methylheptanon mit Sonnenlicht entsteht Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Lävulinsäure, Aceton und ein Öl.⁵²⁴

Aus Pulegon entsteht — ebenfalls im Sonnenlicht — neben Aceton und β -Methyladipinsäure ein ungesättigtes Ketolacton (wahrscheinlich von der unten angegebenen Formel)⁵²⁵:



⁵²⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3898 (1913).

⁵²¹ F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

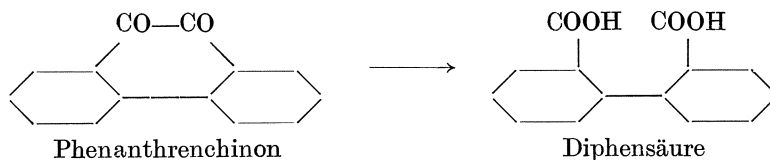
⁵²² P. C. FREER und H. D. GIBBS, Journ. of phys. Chem. 16 709.

⁵²³ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 86, 336 (1912).

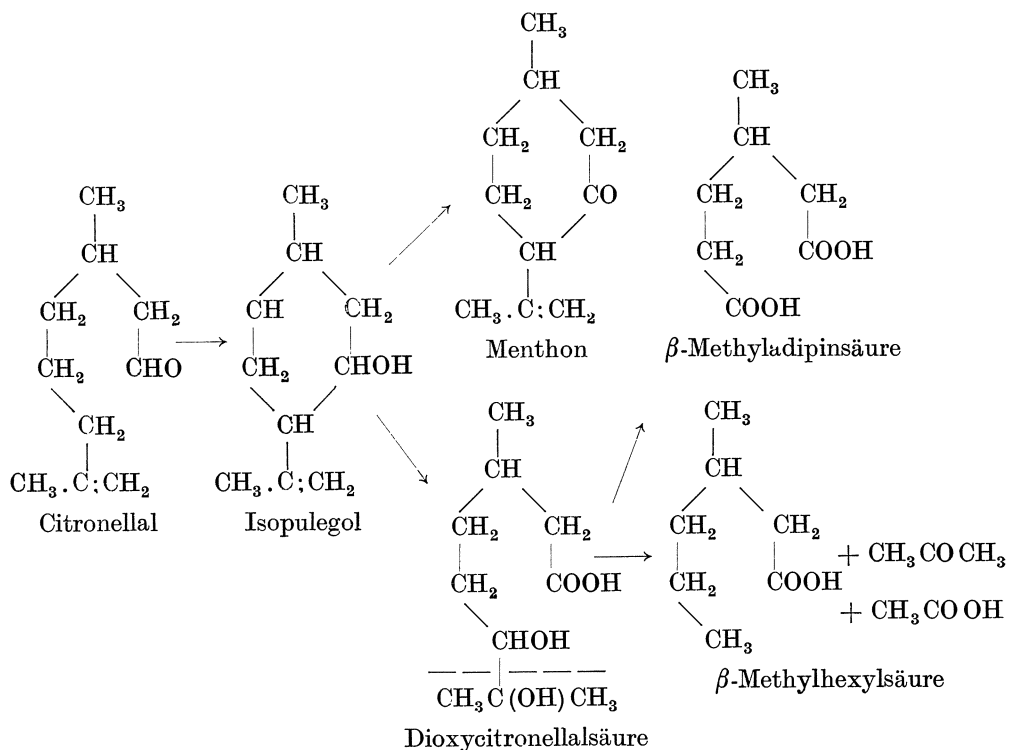
⁵²⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3077 (1913).

⁵²⁵ SERNAGIOTTO, Rend. d. Linc. (5) 24, I, 1065.

Wie das gewöhnliche Chinon selbst, werden viele andere Chinone im Licht oxydiert. So z. B. das Phenanthrenchinon zu Diphensäure:⁵²⁶



71. Oxydation der Aldehyde. In wässriger Lösung wird Formaldehyd im Licht zu Ameisensäure oxydiert⁵²⁷; ist Methylalkohol anwesend, so entsteht Methylformiat.⁵²⁸ Acetaldehyd unter denselben Bedingungen⁵²⁹ sowie bei Gegenwart von Eisenchlorid⁵³⁰ gibt Essigsäure, Chloralhydrat liefert im Sonnenlicht bei Luftzutritt Formaldehyd und Kohlensäure,⁵³¹ Citronellal geht unter Ringschluß in Isopulegol und Menthon über, die gleichzeitig entstehende Dioxycitronellensäure liefert β -Methyladipinsäure, β -Methylhexylsäure, Aceton und Essigsäure. Die Reaktion verläuft nach dem Schema⁵³²



⁵²⁶ BENRATH und MEYER, Chem. Ber. 45, 2707, (1912).

⁵²⁷ PRIBRAM und FRANKE, Chem. Ber. 44, 1035 (1911).

⁵²⁸ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 86, 336 (1912).

⁵²⁹ CHASTAING, Ann. de chim. et de phys. 11, 145 (1877).

⁵³⁰ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 72, 220 (1908); 86, 336 (1912).

⁵³¹ BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222.

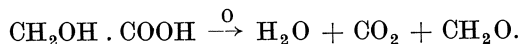
⁵³² SERNAGIOTTO, Rend. d. Linc. (5), 24, I, 850.

Bei der Photooxydation der Aldehydgruppe insbesondere aromatischer Verbindungen tritt nach SUIDA⁵³³ zuerst immer eine Anlagerung von Sauerstoff ein und das dabei entstehende Peroxyd reagiert dann mit einem zweiten noch nicht veränderten Molekül. Dadurch entsteht das nächst höhere, manchmal wieder anlagerungsfähige Oxydationsprodukt. Benzaldehyd gibt bei tiefen Temperaturen Benzoylhydroperoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur Benzoesäure und Ameisensäure.⁵³⁴ o-Nitrobenzaldehyd gibt bei Oxydation o-Nitrobenzoesäure⁵³⁴ (ohne Sauerstoff entsteht o-Nitrosobenzoesäure s. S. 117). Schwächer ist die Oxydation der m- und p-Verbindung.⁵³⁵

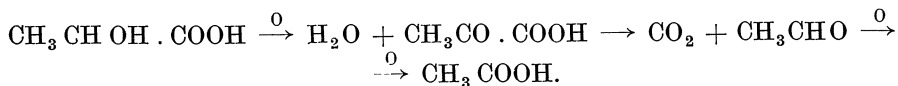
Methyl- und Äthylvanillin gehen unter der gleichzeitigen Einwirkung von Licht und Sauerstoff in die betreffenden Carbonsäuren über.⁵³⁶

Terephthalaldehyd, $C_6H_4(CHO)_2$, wird bei Belichtung in Benzollösung schnell zu Terephthalaldehydsäure und Terephthalsäure oxydiert. Wirksam ist besonders das ultraviolette, weniger das blaue und violette, sehr schwach das gelbe und rote Licht.⁵³⁷

72. Oxydation der Säuren. Unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes zersetzt sich reine Ameisensäure; dabei entstehen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff,⁵³⁸ längere ultraviolette Wellenlängen bewirken einen Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser, kürzere in Kohlendioxyd und Wasserstoff.⁵³⁹ Essigsäure in wäßriger Lösung wird bei Gegenwart von Uransalz ($\frac{1}{2}$ bis 1%) zu Glyoxalsäure oxydiert,⁵⁴⁰ wässrige Essigsäurelösung gibt bei Luftzutritt im Licht Spuren von Ameisensäure.⁵⁴¹ Aus Chloressigsäure (in Benzol gelöst) entsteht Fumarsäure, Glykolid und Polyglykolid.⁵⁴² Buttersäure wird bei Anwesenheit von Uranylнитrat in Kohlensäure und Propan gespalten,⁵⁴³ Glykolsäure bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff in Kohlensäure und Formaldehyd:⁵⁴¹



Ist Eisenalaun zugegen, so entsteht Glyoxysäure und Formaldehyd.⁵⁴⁴ Milchsäure zerfällt, wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Brenztraubensäure in Essigsäure, Kohlensäure und Acetaldehyd:⁵⁴⁵



Glycerinsäure wird unter Oxydation in Kohlensäure und Formaldehyd zersetzt. Daneben entsteht ein Körper, der mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon bildet.⁵⁴⁶

⁵³³ H. SUIDA, Monatsh. f. Chem. 33, 1173 (1913).

⁵³⁴ A. KAILAN, Wien. Ak. Ber. 121, 1329 (1912).

⁵³⁵ A. KAILAN, Chem. Ztg. 1912, 1031.

⁵³⁶ E. PUXEDDU, Rend. d. Linc. (5) 20, II, 717 (1912).

⁵³⁷ H. SUIDA, Monatsh. f. Chem. 33, 1173.

⁵³⁸ H. THIELE, Chem. Ber. 40, 4914.

⁵³⁹ D. BERTHELOT und GAUDECHON, vgl. Chem. Ztg. 1912, S. 1329.

⁵⁴⁰ A. KAILAN, Monatsh. f. Chem. 34, 1209.

⁵⁴¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640.

⁵⁴² EULER, Chem. Ber. 49, 1366 (1916).

⁵⁴³ G. WISBAR, LIEBIGS Ann. 262, 232 (1891).

⁵⁴⁴ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 96, 190 (1918).

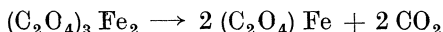
⁵⁴⁵ BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222.

⁵⁴⁶ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640 (1914).

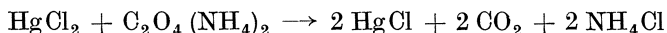
Ölsäure zerfällt in Ameisensäure, Nonylsäure (und niedere Homologe), Azelainsäure (und höhere Homologe) und Dioxystearinsäure. Daneben entsteht eine geringe Menge einer voluminösen, weißen Masse.⁵⁴⁶

Häufig untersucht ist die Zersetzung der Oxalsäure und ihrer Salze. Sie wird in festem und gelöstem Zustand in Kohlensäure und Ameisensäure gespalten.⁵⁴⁷ Bemerkenswert ist der Einfluß der Konzentration der wässrigen Oxalsäurelösungen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung: während verdünnte Lösungen nur im Dunkeln längere Zeit unzersetzt bleiben,⁵⁴⁸ halten sich konzentriertere auch im Tageslicht jahrelang.⁵⁴⁹ Wahrscheinlich ist die Zersetzung an die gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Licht gebunden.⁵⁵⁰

Die Zersetzung des Ferrioxalats im Licht, die nach der Gleichung



erfolgt, wurde von DÖBEREINER⁵⁵¹ entdeckt, ebenso der Zerfall des unter Wasser belichteten Silberoxalats in Silber und Kohlensäure. Uraryloxalat wird unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzt.⁵⁵² Der Zerfall des Ammoniumoxalats bei Gegenwart von Quecksilberchlorid:



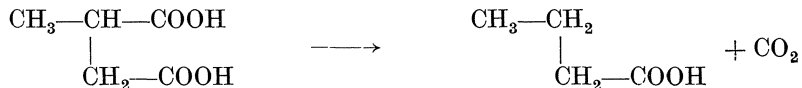
wurde von EDER zur Messung der Lichtwirkung benutzt.⁵⁵³

Cobaltioxalat wird ähnlich wie Ferrioxalat unter Reduktion zu Cobaltosalz und gleichzeitiger Abscheidung von Kohlensäure zersetzt.⁵⁵⁴

Ähnlich wie die Oxalsäure zerfällt auch die Malonsäure in wässriger Lösung. Dabei entstehen Essigsäure und Kohlensäure.⁵⁵⁵ Durch Katalysatoren kann die Zersetzung ebenso wie bei der Oxalsäure gefördert werden.⁵⁵⁵

Bernsteinsäurelösung (ohne Katalysator) gibt bei Belichtung Kohlensäure ab und es entstehen Aldehyd, Essigsäure und (?) Propionsäure.⁵⁵⁵

Brenzweinsäure allein wird im Licht nicht verändert. Bei Zusatz von Uran-salz entstehen Kohlensäure und Buttersäure.^{556 557}



Die entstehende Buttersäure wird weiter durch Licht in CO_2 und Propan gespalten.

Ähnlich wie die Brenzweinsäure wird auch Glutarsäure zersetzt.⁵⁵⁸

Äpfelsäure zerfällt bei Gegenwart von Ferrisalz in CO_2 und Aldehyd, bei Anwesenheit von Eisenalaun in wässriger Lösung in Formaldehyd und Acetal-

⁵⁴⁷ D. BERTHELOT, C. r. 158, 1791 (1914).

⁵⁴⁸ NEUBAUER, Fermentforschung 1870, 392.

⁵⁴⁹ G. BIZIO, ZS. f. Chem. 6, 52 (1870); Fermentforschung 9, 162 (1870).
H. KUNZ-KRAUSE, Archiv d. Pharm. 255, 549 (1917).

⁵⁵⁰ A. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. London 1, 450 (1894); 65, 540 (1912);
ZS. f. phys. Chem. 31, 142 (1899). TROMMSDORF und WITTSTEIN, Fermentforschung
1, 495 (1862); 41, 160 (1902).

⁵⁵¹ DÖBEREINER, Schweiggers Journ. 62, 90.

⁵⁵² EKELMEN, LIEBIGS Ann. 43, 294 (1842).

⁵⁵³ EDER, Wien. Akad. Ber. (2), 80, 236 (1879).

⁵⁵⁴ BRUNELT, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1917).

⁵⁵⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640 (1914).

⁵⁵⁶ W. SEEKAMP, LIEBIGS Ann. 133, 253 (1865).

⁵⁵⁷ G. WISBAR, LIEBIGS Ann. 262, 232 (1891).

⁵⁵⁸ A. BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222.

dehyd,⁵⁵⁹ benutzt man Ferrinitrat als Katalysator, so entstehen Kohlensäure und Glyoxal.⁵⁶⁰ Ohne Katalysator erhält man bei Sauerstoffzutritt Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Acetaldehyd und Formaldehyd.⁵⁶¹

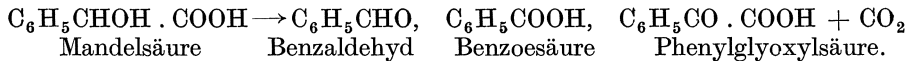
Die analogen Zersetzungen von Weinsäure, Citronensäure, Brenzschleimsäure und Zuckersäure im Licht vereinigt die folgende Übersicht:

Weinsäure mit Ferrinitrat	\Rightarrow CO ₂ + Oxalsäure, ⁵⁶²
„ mit Eisenalaun	\rightarrow Glyoxalcarbonsäure + Glyoxalsäure \rightarrow \rightarrow CO ₂ + Glyoxal + Formaldehyd, ⁵⁶³
„ bei O ₂ -Zutritt	\rightarrow (unter anderem) CO ₂ + Ameisensäure, ⁵⁶⁴
„ mit Bromwasser	\rightarrow Formylglyoxylsäure, ⁵⁶⁵
„ mit Uransalz	\rightarrow d-Weinsäure, Glyoxal + Ketonsäuren, ⁵⁶⁶
Citronensäure + Ferrisalz	\rightarrow Aceton + CO ₂ , ⁵⁶⁷
„ + Eisenalaun	\rightarrow Aceton + CO ₂ + Formaldehyd, ⁵⁶⁸
„ + O ₂	\rightarrow Aceton + CO ₂ , ⁵⁶⁴
„ + Bromwasser	\rightarrow Pentabromaceton (sehr lichtempfindlich), ⁵⁶⁵
„ + Chlorwasser	\rightarrow Hexachloraceton, ⁵⁶⁵
Brenzschleimsäure + O ₂	\rightarrow Ameisensäure + CO ₂ + HOOC . CH : CH . . CHO (Halbaldehyd der Maleinsäure), ⁵⁶⁴
Zuckersäure HOOC(CHOH) ₄ COOH	\rightarrow (u. a.) CO ₂ + Formaldehyd, ⁵⁶⁵
d-Zuckersäurelösung + Uransalz	\rightarrow Ketonsäuren + Weinsäuredialdehyd. ⁵⁶⁸

Die Oxydation aromatischer und hydroaromatischer Säuren ist insbesondere von CIAMICIAN und SILBER sowie C. NEUBERG untersucht worden.

Eine wässrige Lösung von Benzoesäure gibt nach Zusatz von konzentrierter Lösung von Ferrisulfat im Sonnenlicht Salicylsäure.⁵⁶⁹ o-Nitrosobenzoesäure wird — ohne Zusatz belichtet — nicht verändert.⁵⁷⁰ In Paraldehydlösung entsteht durch blauvioletttes Licht eine Verbindung C₆H₇O₃N.⁵⁷¹

Mandelsäure gibt bei Belichtung Kohlensäure, Benzaldehyd und Salicylaldehyd.⁵⁷² In Bromwasser erhält man dagegen den Zerfall⁵⁷³



Die bei der Zimtsäure beobachtete Isomerisierung und Dimerisierung zu Truxill- und Truxinsäuren ist S. 123 besprochen. Daneben tritt eine Zersetzung in Benzaldehyd, Benzoesäure und Ameisensäure ein.⁵⁷²

α -Phenylmilchsäure gibt bei Belichtung — in Gegenwart von Eisensalz — Kohlensäure und Acetophenon.⁵⁷⁴

⁵⁵⁹ A. BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 96, 190 (1918).

⁵⁶⁰ A. BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 86, 336.

⁵⁶¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558 (1918).

⁵⁶² BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 86, 336.

⁵⁶³ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 96, 190 (1918).

⁵⁶⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558 (1918).

⁵⁶⁵ R. CIUSA und A. PIERGALLINI, Rend. d. Linc. (5), 23, I, 821.

⁵⁶⁶ KAILAN, Monatsh. f. Chem. 34, 1209.

⁵⁶⁷ BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222.

⁵⁶⁸ C. NEUBERG, Biochem. ZS. 13, 308 (1908).

⁵⁶⁹ C. NEUBERG, Biochem. ZS. 27, 271.

⁵⁷⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640.

⁵⁷¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 35, 3593.

⁵⁷² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558.

⁵⁷³ R. CIUSA und A. PIERGALLINI, Rend. d. Linc. (5), 23, I, 821.

⁵⁷⁴ BENRATH, Lieb. Ann. 382, 222.

Ähnlich wie bei der Zimtsäure treten auch bei der Belichtung der Cinnamylidenessigsäuren gleichzeitig Polymerisation und Oxydation ein, doch herrscht bei diesen die Oxydation vor, ebenso bei der α -Phenylcinnamylidenessigsäure.⁵⁷⁵ Dagegen werden die α -Methylcinnamylidenessigsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3)COOH$ und die Cinnamylidenmalonsäure $C_6H_5CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2$ stärker zersetzt als polymerisiert.⁵⁷⁵

Chinasäure $C_6H_7(OH)_4COOH$ wird in Hydrochinon und Protocatechusäure zersetzt.⁵⁷⁵

F. Organische Lichtreaktionen. Chlorierung und Bromierung

Bei der Halogenierung organischer Substanzen unter dem Einfluß von Licht lagert sich das Halogen entweder an mehrfache Bindungen an oder es tritt durch Substitution, besonders von H-Atomen, in das Molekül ein. Charakteristisch ist, wie auch bei vielen anorganischen photochemischen Chlorreaktionen, die hemmende Wirkung von Sauerstoff (z. B. bei der Photochlorierung aromatischer Kerne), manchmal wirkt Sauerstoff als Überträger des Halogens in die Seitenketten.

73. Chlorierungen. Chlor und Methan vereinigen sich bei Belichtung zu Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan und Salzsäure. Im Sonnenlicht explodiert eine Mischung aus 1 Teil CH_4 und 2 Teilen Cl_2 unter Abscheidung von Kohle⁵⁷⁶



Äthylen und Chlor geben Äthylchlorid,⁵⁷⁷ Acetylen und Chlor zuerst Di- dann Tetrachloradditionsprodukt (die Reaktion mit Acetylen verläuft langsam auch im Dunkeln).⁵⁷⁸

Bei Belichtung von Propan und Chlor erhält man Propylchlorid,⁵⁷⁷ Formaldehyd gibt mit Chlor Phosgen.⁵⁷⁹ Aus Blausäure entsteht Chloreyan,⁵⁸⁰ in Chloroformlösung dagegen Cyanürtrichlorid und in wässriger Lösung Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak. Auch auf Alkohol wirkt Chlor im Licht schneller ein als im Dunkeln. Eisessig gibt bei Belichtung mit Chlor Mono-, Di- und Trichloressigsäure,⁵⁸¹ Methylsulfat wird im Quarzlampenlicht quantitativ zu Monochlordimethylsulfat chloriert.⁵⁸² Interessant ist das Verhalten des Benzols; je nachdem es mit Chlor bei Anwesenheit eines Katalysators wie $SnCl_4$ oder $FeCl_3$ belichtet wird oder ohne Katalysator, entstehen verschiedene Produkte. Ohne Katalysator erhält man Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$,⁵⁸³ Sauerstoff verzögert, diese Reaktion stark, mit Katalysatoren belichtet entsteht dagegen Chlorbenzol.^{583 584} Ähnlich wie Benzol verhält sich o-Xylol.⁵⁸⁵ Aus Äthylbenzol entsteht

⁵⁷⁵ H. STOBBE, Chem. Ber. 45, 3401 (1912).

⁵⁷⁶ Lit. s. bei GUGL in FISCHERS Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle 1, 302 (Berlin 1917).

⁵⁷⁷ RÖMER, LIEBIGS Ann. 233, 172 (1886).

⁵⁷⁸ LIDHOLM, Engl. Patent 220/1894.

⁵⁷⁹ TITSCHENKO Chem. Ber. 29, 88 (1896); BROCHET, C. r. 121, 1156 (1895); BURGESS und CHAPMAN, Journ. Chem. Soc. 89, 1399 (1906).

⁵⁸⁰ Nach ABEGG, Hdbch. d. anorgan. Chem.

⁵⁸¹ DUMAS, Journ. f. prakt. Chem. 17, 202 (1839); Ann. de chim. 73, 75 (1840).

⁵⁸² VOLMAR, Journ. Pharm. et Chim. 22, 254 (1920). J. HOUBEN und H. R. ARNOLD, Chem. Ber. 40, 4306 (1907); Chem. Ber. 41, 1565 (1908).

⁵⁸³ SLATOR, ZS. f. phys. Chem. 45, 553 (1903).

⁵⁸⁴ GAUTIER, C. r. 104, 1714 (1887).

⁵⁸⁵ K. RADZIEWANOWSKI und J. SCHRAMM, Anz. Akad. d. Wiss. Krakau 1898.

bei Belichtung mit Chlor o-Chloräthylbenzol,⁵⁸⁵ Mesitylen⁵⁸⁵ erfährt ebenso wie Butylbenzol⁵⁸⁶ und tertiäres Butyltoluol⁵⁸⁶ eine Chlorierung in den Seitenketten, dagegen werden Alkyltiophene im Kern chloriert.⁵⁸⁷ Bei der Photochlorierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe tritt das Chlor unter Substitution fast immer in die Seitenketten ein.⁵⁸⁵ Wenn zwei oder drei Alkyle in m-Stellung zueinander stehen, ist die Einwirkung langsamer, und zwar zunehmend z. B. vom Toluol zum m-Xylol und Mesitylen.

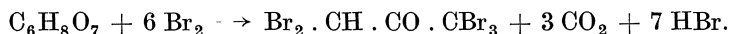
Acetophenon wird zu o-Chloracetophenon chloriert.⁵⁸⁵

74. Bromierungen. Bei Belichtung wirkt Brom auf Hexan ein.⁵⁸⁸ Verschiedene ungesättigte Verbindungen werden im Licht schneller bromiert als im Dunkeln. Äthylen geht in Äthylenbromid,⁵⁸⁹ Tetrachloräthylen in ein labiles Dibromid über.⁵⁹⁰ Aus Benzol entsteht bei Photobromierung Hexabrombenzol⁵⁹¹ C₆H₆Br₆, aus Toluol bei zerstreutem Licht o- und p-Bromtoluol, bei intensivem Licht Benzylbromid.⁵⁹²

Stilben, α-Methyl- und α-Phenylstilben werden im Licht schneller bromiert als im Dunkeln.⁵⁹³ Dichlorstilben C₆H₅CCl = CClC₆H₅ nimmt im Dunkeln kein Brom auf, wohl aber im Licht.⁵⁹⁴

Maleinsäure-ester sowie Fumarsäure-ester geben Dibrombernsteinsäure-ester,⁵⁹⁵ Zimtsäure ein Dibromid.⁵⁹⁶ Auch Benzalmalonsäure⁵⁹⁴ und m-Nitrobenzalmalonsäure-ester⁵⁹⁴ addieren Brom im Licht, ebenso α-Phenylzimtsäurenitril⁵⁹⁴ und sein o-Nitroderivat.⁵⁹⁴

Bei Belichtung von Citronensäure in Bromwasser erhält man Pentabromacetone⁵⁹⁷



Aus Äthylbenzol erhält man o-Bromäthylbenzol, aus p-Bromtoluol das p-Brombenzylbromid.⁵⁹⁸ Am wirksamsten ist gelbgrünes Licht.⁵⁹⁹ Während Pseudocumol im Dunkeln im Kern substituiert wird, erfolgt die Bromierung im Licht in den Seitenketten.

⁵⁸⁶ J. SABILIL, Anz. Ak. d. Wiss. Krakau 1910, 606.

⁵⁸⁷ St. OPOLSKI, Anz. Ak. d. Wiss. Krakau 1904, 724.

⁵⁸⁸ K. ANDRICH und M. LE BLANC, ZS. f. wiss. Phot. 15, 148, 183, 197 (1915). SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. 188, 250 (1877). MICHAEL, Chem. Ber. 34, 4037 (1901).

⁵⁸⁹ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 53, 605 (1905).

⁵⁹⁰ H. BAUER und H. MOSER, Chem. Ber. 40, 918 (1907).

⁵⁹¹ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 78, 293, 573 (1912).

⁵⁹² J. SCHRAMM, Chem. Ber. 18, 606 (1885); J. SCHRAMM und ZAKRZEWSKI, Monatsh. f. Chem. 8, 303 (1887); v. d. LAAN, Chem. Weekbl. 3, 15 (1906); Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 26, 1 (1907); BRUNER und DLUSKA, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1907, 693; BRUNER und VORBRODT, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1909, 221; BRUNER und CZARNEZKI, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1910, 516; BRUNER und LAHOCINSKI, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1910, 560; ANDRICH und LE BLANC, ZS. f. wiss. Phot. 15, 148, 183, 197 (1915); ANDRICH und LE BLANC, ZS. f. Elektrochem. 20, 543 (1914).

⁵⁹³ BAUER, Chem. Ber. 37, 3317 (1904); ZS. f. Elektrochem. 12, 788 (1906).

⁵⁹⁴ H. BAUER und H. MOSER, Chem. Ber. 40, 918 (1907).

⁵⁹⁵ WACHHOLTZ, ZS. f. phys. Chem. 125, 29 (1927).

⁵⁹⁶ FITTIG und BINDER, Liebigs Ann. 216, 176 (1863); HERZ und MYLIUS, Chem. Ber. 39, 3816 (1906).

⁵⁹⁷ CIUSA und PIERGALLINI, Rend. d. Linc. 23, I, 821.

⁵⁹⁸ SCHRAMM und ZAKRZEWSKI, Wien. Ak. Ber. 96, 8 (1887).

⁵⁹⁹ RADZISZEWSKI, EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, S. 343 (1906); GERHAARDT, EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, S. 343 (1906); FITTIG, EDERS Ausf. Hdb. d. Phot. S. 343 (1906).

Dagegen werden Pentamethylbenzol, Durolo und o-Butyltoluol im Licht im Kern,⁶⁰⁰ p-Butyltoluol zum Teil (89%) in der Seitenkette, zum Teil (11%) im Kern substituiert.⁶⁰⁰

G. Organische Lichtreaktionen. Kernkondensationen

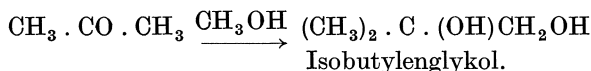
Bei Belichtung kondensieren sich Aceton und Methyläthylketon mit sich selbst, bei letzterem erhält man außerdem durch einen Reduktionsprozeß sekundären Butylalkohol.⁶⁰¹

Aceton, zusammen mit wässriger Blausäure belichtet, gibt Ammoniumoxalat, Acetylharnstoff, α -Oxyisobutyramid $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CONH}_2$ und α -Aminoisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$,⁶⁰² dagegen geben Aldehydammoniak und wässrige Blausäure im Licht Alanin und daneben die beiden Amide der α -Imidodipropionsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})\text{NHCH}(\text{COOH})\text{CH}_3$.^{603 604}

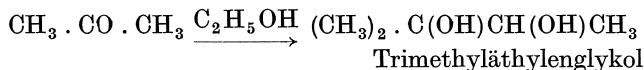
Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird Pyrrol zu einer hochmolekularen Substanz umgewandelt. Außerdem entstehen Ammonsalze und das Succinimid.⁶⁰⁵

Acetophenon gibt mit ammoniakgesättigtem Alkohol nach monatelanger Sonnenbestrahlung Acetophenonpinakon und ein Alkaloid der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$.⁶⁰⁶

Aceton gibt mit Methylalkohol hauptsächlich Isobutylenglykol.^{607 608}

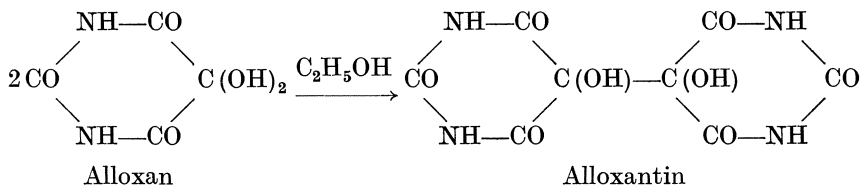


Ähnlich erhält man mit Äthylalkohol Trimethyläthylenglykol.⁶⁰⁸



mit Isopropylalkohol Pinakonhydrat,⁶⁰⁸ mit Benzylalkohol (infolge Oxydation des Alkohols) Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin, aber kein Additionsprodukt.⁶⁰⁷

Ähnlich wie das Aceton verhält sich Alloxan. Dieses gibt mit Alkohol außer Acetaldehyd Alloxantin.⁶⁰⁹



Aceton vereinigt sich mit Chinaldin im Sinne der Gleichung⁶¹⁰



⁶⁰⁰ J. SALIBIL, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1910, 606.

⁶⁰¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 1540 (1912).

⁶⁰² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Zentralbl. 1907, I, 238.

⁶⁰³ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 38, 1671 (1905).

⁶⁰⁴ CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. 15, II, 589 (1906).

⁶⁰⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 1842 (1912).

⁶⁰⁶ PATERNO und MASELLI, Gaz. chim. ital. 42, I, 65.

⁶⁰⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 43, 945 (1910).

⁶⁰⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1280 (1911).

⁶⁰⁹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

⁶¹⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

Die eingehende Untersuchung dieser Erscheinungen¹ hat gezeigt, daß man es mit einem „kalten“ Leuchten zu tun hat, d. h. daß nicht etwa lokale Temperatursteigerungen das Glühen kleiner Partikeln verursachen. Das lehrt besonders die spektrale Untersuchung des Leuchtens. Nach DUBOIS (1886), LANGLAY und VERY (1890) und COBLENTZ (1912) wird beim tierischen und pflanzlichen Leuchten keine Wärmestrahlung emittiert, wie es der Fall sein müßte, wenn thermisches Leuchten vorläge.

Besonders deutlich zeigen dies auch die Photographien des Spektrums der Lichtemission von Feuerfliegen (Photinus), die IVES und COBLENTZ² herstellen konnten. Dabei ergab sich, daß verschiedene Photinusarten Licht verschiedener Spektralbereiche aussenden. Jedoch liegt die Emission stets im sichtbaren Licht. Der chemische Vorgang, welcher der Biolumineszenz zugrunde liegt, besteht in einem Oxydationsvorgang. Die dazu nötige Sauerstoffmenge ist sehr gering. Der oxydierbare Stoff ist ein eiweißähnlicher Körper, das Luciferin. Daneben tritt in den Leuchtorganen stets noch eine zweite Substanz, die Luciferase auf. Luciferin und Luciferase verschiedener Tiere sind nicht identisch. Luciferase ist ein Protein und verhält sich in mancher Hinsicht wie ein Enzym. Bei der Oxydation des Luciferins an Luft tritt trotz energischer Reaktion kein Leuchten auf, dazu ist die Anwesenheit der Luciferase notwendig.

Auch in der unbelebten Natur sind es häufig Oxydationsreaktionen, die unter Lumineszenz verlaufen. So tritt bei der energischen Oxydation von Aldehyden, Fettsäuren, höheren Alkoholen wie Amyl- und Cetylalkohol, Phenolen, Aminen usw. Leuchten auf. Hell leuchten auch Organomagnesiumverbindungen, organische Schwefelverbindungen (z. B. CSCl_2) bei der Oxydation und ganz besonders glänzend ist die Lichtemission bei der Oxydation von Gemischen aus Formaldehyd und Pyrogallol mit Wasserstoffsuperoxyd. Neben den Oxydationsreaktionen sind es besonders Reaktionen anorganischer und organischer Stoffe mit den Halogenen, die unter Leuchten verlaufen. Als Beispiele seien hier genannt die Chlorierungen der Alkohole, Aldehyde und vieler aromatischer Verbindungen. Die hierher gehörenden Reaktionen anorganischer Substanzen mit den Halogenen sind weiter unten ausführlich besprochen.

75. Der Mechanismus der Leuchtreaktionen. Ebenso wie die Untersuchung des Mechanismus von Lichtreaktionen erfährt auch die Frage nach dem Wesen der Leuchtreaktionen wesentliche Förderung durch Anwendung der Methoden der chemischen Kinetik. M. TRAUTZ hatte an Hand großen Versuchsmaterials festgestellt, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Intensität des Leuchtens chemischer Reaktionen miteinander verknüpft sind. Er fand, daß sich die Geschwindigkeit der Oxydation von Natrium in Sauerstoff, die mit gelblichem Leuchten verbunden ist, in demselben Maße ändert, wie die Intensität der emittierten Strahlung. Bei organischen Substanzen, die beim bloßen Erhitzen an der Luft unter Oxydation leuchten, nimmt mit abnehmendem Sauerstoffgehalt die Lumineszenz ab. Diejenigen von TRAUTZ untersuchten Stoffe, die in alkalischer Lösung an Luft leuchten, tun dies um so stärker, je größer die Konzentration des Alkali und des Sauerstoffes ist. TRAUTZ erklärt dies dadurch, daß die Geschwindigkeit der Oxydation entsprechend der Erhöhung des Reduktionspotentials der

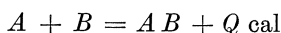
¹ Zusammenfassende Arbeiten: HARVEY, „The Nature of animal light“ aus der Sammlung „Monographs on experimental Biology“, Philadelphia und London, J. B. Lippincott Company. H. MOLISCH, Leuchtende Pflanzen, Eine physiologische Studie. Jena 1912.

² Bull. Bur. Stand. Washington, 6, 321 (1910); W. W. COBLENTZ, Phys. ZS. 12, 917 (1911).

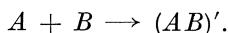
betreffenden Stoffe durch die Gegenwart von OH-Ionen in alkalischer Lösung größer ist, als in saurer. Dasselbe Resultat ergaben Versuche über Oxydation mit wechselnden Wasserstoffsuperoxyd- und Alkalikonzentrationen. Als das Hauptergebnis dieser Untersuchungen kann man die Feststellung der Tatsache ansehen, daß eine Steigerung der Einflüsse, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, auch die Helligkeit des Leuchtens vergrößert. So kommt TRAUTZ zu dem Schluß, daß die Lumineszenzintensität proportional der pro Zeiteinheit bei der Leuchtreaktion frei werdenden Energie ist, von der ein Teil direkt als Licht bei der Vereinigung der reagierenden Moleküle ausgestrahlt wird. Demnach ist das Leuchten immer nur eine Eigenschaft der Reaktionen, nicht der reagierenden Stoffe.

Tiefere Einblicke in den Mechanismus der Leuchtreaktionen gewährte die Übertragung der neueren Vorstellungen über die Lichtemission von Atomen und Molekülen auf Chemilumineszenzvorgänge. Bei Zugrundelegung der BOHRschen Theorie wird nicht nur das Wesen dieser Reaktionen verständlich, sondern auch eine Abgrenzung der heißen Flammen von den Chemilumineszenzen, die man auch als „kalte Flammen“ bezeichnet hat, ermöglicht.

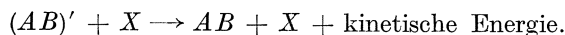
Der Unterschied der thermischen und photochemischen Reaktionen besteht darin, daß die Energie, welche ein Molekül aufnehmen muß, um reaktionsfähig zu werden, die Aktivierungsenergie, bei den Dunkelreaktionen aus dem thermischen Energieinhalt des Systems entnommen, bei den photochemischen durch Strahlung zugeführt wird (s. S. 52). Bei dieser Betrachtungsweise wird nur der Art der Zuführung von Energie Beachtung geschenkt. In jenen Fällen, bei denen Reaktionen unter Energieabgabe, also exotherm verlaufen, z. B. bei einer Reaktion, die nach der Bruttoformel



verläuft, fragt es sich, in welcher Weise das primär gebildete AB -Molekül, das jedenfalls im Augenblick seiner Entstehung noch die ganze Bildungsenergie Q bei sich trägt, die Reaktionswärme verliert. BOLTZMANN hat dargelegt, daß bei einfachen Vereinigungsreaktionen des Typus $A + B = AB$ immer zuerst ein energiereiches Molekül $(AB)'$ entsteht:



Durch Stoß eines dritten Moleküls X wird dann die überschüssige Energie abgeführt:



Dieser Stoß muß innerhalb einer gewissen, sehr kurzen Zeit erfolgen, weil das Molekül sonst nach BOLTZMANNs Ansicht spontan wieder zerfallen würde, eben weil sein Energieinhalt die für die Dissoziation erforderliche Wärme übersteigt. Bei sogenannten Austauschreaktionen z. B.



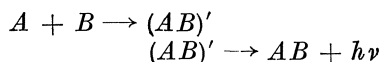
besteht die Schwierigkeit der Energieabgabe nicht, weil sich die Wärmetönung Q auf die Moleküle AC und B so verteilen kann, daß das Molekül AC nach seiner Bildung eine Energie besitzt, die kleiner als die Dissoziationsenergie ist. Es ist also nur im Falle $A + B \rightarrow AB$ ein sogenannter „Dreierstoß“ nötig, um das entstandene Molekül AB zu stabilisieren. Von HERZFELD¹ und M. BORN und J. FRANCK² sind diese Überlegungen weiter ausgebaut worden. Insbesondere haben BORN und FRANCK auf einen Umstand hingewiesen, der scheinbar gegen

¹ ZS. f. Phys. 8, 132 (1922).

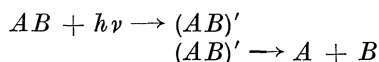
² ZS. f. Phys. 31, 411 (1925); Ann. d. Phys. (4) 76, 225 (1925).

die BOLTZMANNsche Beweisführung spricht. Es ist nämlich bekannt, daß man sehr wohl Molekülen Energiebeträge zuführen kann (z. B. durch Strahlung), welche die Dissoziationswärme erheblich überschreiten, ohne daß das Molekül in seine Atome zerfällt (s. S. 72). Aber nach der Quantentheorie sind dies nicht beliebige, sondern ganz bestimmte Energiewerte. Die Wahrscheinlichkeit, daß das primär gebildete Molekül, von BORN und FRANCK „Quasimolekül“ genannt, gerade einen Energiebetrag besitzt, der einem nach der Quantentheorie möglichen Energieinhalt entspricht, ist aber außerordentlich gering. So kommt es, daß auch bei Übertragung quantentheoretischer Vorstellungen auf die Kinetik der Molekülbildung einfache Vereinigungsreaktionen $A + B \rightarrow AB$ nur bei „Dreierstößen“ zur Bildung des stabilen Moleküls AB führen (s. jedoch auch weiter unten).

Wird die Energie des primär gebildeten Moleküls durch Stoß mit anderen Molekülen in Energie der fortschreitenden Bewegung verwandelt, so wirkt die Wärmetönung temperaturerhöhend. Das ist bei den meisten chemischen Reaktionen der Fall. Es kann aber die überschüssige Energie auch auf verschiedenen anderen Wegen abgegeben werden, so z. B. direkt als Strahlung.¹ Dann verläuft die Reaktion in den Stufen

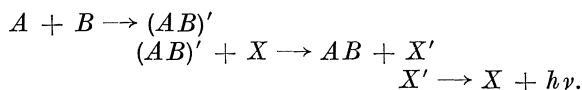


(s. darüber auch BORN und FRANCK, l. c.). Die dabei auftretende Lichtemission hat ihren Ursprung nicht wie bei glühenden festen Körpern oder hoch erhitzten Gasen in thermischer, sondern in chemischer Anregung, ähnlich wie der umgekehrte, photochemische Vorgang



nicht thermisch, sondern photochemisch ausgelöst wird.

Eine andere Möglichkeit der Energieabgabe wird durch folgendes Schema symbolisch dargestellt:



In diesem Falle überträgt das primär gebildete, energiereiche Molekül $(AB)'$ durch Stoß seine Energie als Anregungsenergie auf das Fremdmolekül X und das angeregte Molekül X' geht unter Lichtemission in das normale Molekül X über. Voraussetzung ist dabei, daß die beim Stoß zur Verfügung stehende Energie hinreicht, um das Molekül X anzuregen. Dabei kann das Molekül X auch durch ein Molekül oder Atom der Art A oder B ersetzt sein. Es ist eine ganze Reihe von Lumineszenzreaktionen dieser Art bekannt. Welches Molekül oder Atom im speziellen Fall der Träger der Lichtemission ist, lehrt die spektroskopische Beobachtung. (Der entsprechende umgekehrte, photochemische Vorgang ist die durch Beimischung von Molekülen der Art X sensibilisierte photochemische Zersetzung des Moleküls AB .)

Nach der BOHRschen Theorie kann das Molekül X nur dann leuchten, wenn es zuvor angeregt wurde, d. h. wenn es einen Energiebetrag aufnahm, der einem Übergang aus einem Anfangszustand mit der Energie E_a in einen Endzustand

¹ Ein solcher Fall konnte jedoch bisher noch nicht experimentell einwandfrei nachgewiesen werden.

mit der Energie E_e entspricht, welcher mit der Frequenz der beim Rückfall ausgesandten Strahlung durch die Beziehung

$$E_e - E_a \geq h\nu$$

verknüpft ist. Das λ der emittierten Strahlung ist dann durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_e - E_a} \text{ gegeben.}$$

Je größer die Zahl der pro Zeiteinheit aus dem angeregten Zustand in den Normalzustand zurückkehrenden Atome ist, um so größer ist die Anzahl emittierter Lichtquanten, d. h. die Helligkeit des Leuchtens. Auf diese Weise erklärt sich die von TRAUTZ zuerst festgestellte Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität chemischer Reaktionen.

Ob das Leuchten bei einem chemischen Prozeß thermischen Ursprungs, wie z. B. das helle, von der Flamme des BUNSEN-Brenners emittierte Leuchten, oder wirkliches Reaktionsleuchten ist, kann durch folgende Überlegung festgestellt werden. Erhitzt man ein Gas, z. B. Natriumdampf, so wird die kinetische Energie der Atome erhöht. Durch Zusammenstöße der Atome untereinander kann bei genügend hoher kinetischer Energie ein Bruchteil der Natriumatome in einen angeregten Zustand gelangen. Je höher die Temperatur, um so größer ist dieser Bruchteil und damit auch die Anzahl der in den Anfangszustand zurückkehrenden Atome. Nun gibt es zwar auch bei Zimmertemperatur in Gasen immer Moleküle, deren kinetische Energie die mittlere kinetische Energie erheblich übersteigt, aber ihre Anzahl ist außerordentlich gering. Wollte man erreichen, daß die mittlere kinetische Energie der Natriumatome so groß ist, daß sie zur Anregung eines Quantensprunges genügt, welcher der Ausstrahlung des gelben Natriumlichtes (Wellenlänge etwa $5,9 \cdot 10^{-5}$ cm) entspricht, so müßte man die mittlere kinetische Energie E der Moleküle auf den Betrag

$$\begin{aligned} E = h\nu &= \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5,9 \cdot 10^{-5}} \\ &= 3,33 \cdot 10^{-12} \text{ Erg} \end{aligned}$$

bringen. Nun lehrt aber die kinetische Gastheorie, daß die kinetische Energie E eines Gasmoleküls bei der absoluten Temperatur T

$$E = \frac{3}{2} k T$$

ist ($k = \text{BOLTZMANNsche Konstante} = R/N$; in absolutem Maß $1,37 \cdot 10^{-16}$ Erg.). Es müßte daher die Temperatur T des Natriumdampfes, damit die mittlere kinetische Energie gleich $3,33 \cdot 10^{-12}$ Erg ist,

$$T = \frac{E}{\frac{3}{2} \cdot k} = \frac{3,33 \cdot 10^{-12}}{1,5 \cdot 1,37 \cdot 10^{-16}}$$

also ungefähr $16\,000^0$ sein. In Wirklichkeit erhält man aber schon bei viel tieferen Temperaturen Anregung, weil auch bei tieferen Temperaturen schon der Bruchteil der Moleküle, deren kinetische Energie den Betrag von $3,3 \cdot 10^{-12}$ Erg übersteigt, recht merklich ist. Dieser Bruchteil α aller vorhandenen Moleküle kann nach dem MAXWELLSchen Verteilungssatz errechnet werden. Es ist nämlich ¹

$$\alpha = e^{-\frac{3,33 \cdot 10^{-12}}{kT}} = e^{-\frac{3,33 \cdot 10^{-12}}{1,37 \cdot 10^{-16} \cdot T}} \quad (e = \text{Basis der natürl. Logarithmen}).$$

¹ Diese Berechnung ist nicht ganz streng, da es auf die Relativenergie beim Stoß ankommt, zahlenmäßig ist der Unterschied aber gering.

Für die absoluten Temperaturen $T = 600, 800, 1000, 2000$ und 5000° ist in der folgenden Übersicht der Bruchteil aller Moleküle angegeben, deren kinetische Energie gleich $3,33 \cdot 10^{-12}$ Erg oder größer ist

600 ^o abs.	2,5 · 10 ⁻¹⁸
800 ^o „	6,5 · 10 ⁻¹⁴
1000 ^o „	2,8 · 10 ⁻¹¹
2000 ^o „	5,3 · 10 ⁻⁶
5000 ^o „	7,7 · 10 ⁻³

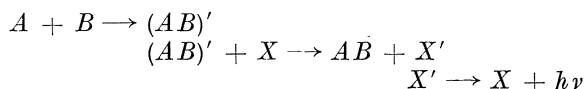
Bei 600^o abs. würden in einem Mol Natriumdampf (enthaltend $6,06 \times 10^{23}$ Moleküle) etwa $6,06 \cdot 10^{23} \cdot 2,5 \cdot 10^{-18} = 1\,500\,000$ Moleküle eine genügende kinetische Energie besitzen, um andere Natriumatome anzuregen. Während der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen würden ebenso viel angeregte Natriumatome ihre Energie durch Strahlung abgeben können. Jedoch ist diese Anzahl in Wirklichkeit noch kleiner, denn ein Bruchteil der angeregten Atome stößt während der Verweilzeit mit anderen Atomen zusammen und dabei kann die Anregungsenergie wieder zu kinetischer Energie werden, so daß beide Atome mit nunmehr größerer kinetischer Energie, aber unerregt auseinanderfahren. Die Zahl der ausstrahlenden Atome ist also bei 600^o abs. noch sehr gering und tatsächlich sieht man bei so hoch erhitztem Natriumdampf noch kein Leuchten. Dagegen erhält man bei dieser und wesentlich tieferen Temperaturen eine Emission, wenn man Natrium z. B. mit Chlor reagieren läßt (s. S. 150). Der Unterschied zwischen thermischem Leuchten und Chemilumineszenz besteht also darin, daß bei den Reaktionen, die wir als Leuchtreaktionen bezeichnen, die Temperatur der Reaktionszone so tief liegt, daß das Leuchten nicht durch thermische Anregung erklärt werden kann.

Nahezu alle chemischen Reaktionen, auch die einfachsten, verlaufen in mehreren Stufen oder Teilvorgängen. Damit Leuchterscheinungen auftreten, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Bei irgend einer der Teilreaktionen muß ein Energiebetrag frei werden, der hinreicht, um entweder das dabei gebildete Produkt selbst oder Moleküle einer anderen Art anzuregen.

2. Um eine merkliche Leuchtintensität zu erzeugen, muß die Zahl der pro Zeiteinheit erfolgenden Energie liefernden Teilprozesse hoch sein.

Diese Überlegungen haben sich bei der Deutung bekannter und Auffindung neuer Leuchtreaktionen bewährt. Im Idealfall sollte man erwarten, daß jeder der die Anregungsenergie liefernden Teilprozesse Emission eines Lichtquants $h\nu$ zur Folge hat. Dieses „Äquivalentgesetz der Chemilumineszenz“ ist aber anscheinend noch viel seltener erfüllt als das photochemische Äquivalentgesetz. Seine Gültigkeit würde zur Voraussetzung haben, daß bei Reaktionen des Typus



jedes Molekül $(AB)'$ ein Molekül X anregt, und jedes Molekül X' seine Anregungsenergie als Strahlung abgibt. Das ist sicher recht unwahrscheinlich und tatsächlich haben die bis jetzt vorliegenden, allerdings noch wenig zahlreichen Prüfungen diese Forderung des Äquivalentgesetzes nicht bestätigt. Mit anderen Worten, das Güteverhältnis γ , das man durch das Verhältnis

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl emittierter } h\nu}{\text{Anzahl primär umgesetzter Moleküle}}$$

definieren kann, erreicht nur im Idealfall den Wert 1.

76. Methoden zur Erzeugung und Untersuchung des Reaktions-Leuchten's.

M. TRAUTZ¹ untersuchte die in flüssiger Phase verlaufenden Lumineszenzreaktionen in kleinen Bechergläsern von hoher Form. Die Flüssigkeiten wurden rasch zusammengegossen und dann einmal umgeschwenkt, bei der Untersuchung der Einwirkung von Gasen auf Flüssigkeiten wurden die Gase rasch durchgeleitet. Flüssige Körper ließ er mit festen, in Form feinen Pulvers oder in erbsengroßen Stücken, reagieren. Dabei wurde die Flüssigkeit aufgetropft, oder die Stückchen bzw. das Pulver in sie eingetragen. TRAUTZ machte die Beobachtung, daß jeder Unterschied in der Aufeinanderfolge von Zusätzen beträchtliche Änderungen der Intensität des Lumineszenzleuchtens ergab. Das Leuchten tritt meist in der ersten Sekunde des Zusetzens auf und verschwindet in wenigen Sekunden wieder. Je rascher ein Stoff zugemischt wird, um so mehr Licht wird insgesamt abgegeben. Um dem Auge im Dunkeln einen festen Blickpunkt zu geben, empfiehlt TRAUTZ anfangs nur wenig, aber diese geringen Zusätze rasch hinzuzufügen. Findet dann ein Leuchten statt, so wird das Auge von selbst auf den richtigen Punkt eingestellt und bei sofortigem Zusatz kann dann die Leuchtwirkung mit voller Sicherheit festgestellt werden. Merkwürdig ist der oft beobachtete Einfluß der Zusatzfolge.

Bei allen Versuchen, die mit alkoholischem Kali und Bromwasser angestellt wurden, bringt ein Zusatz von Kali zur bromhaltigen, wässrigen Lösung kein Leuchten hervor.

Bei den Versuchen über die Oxydation von Natrium in Luft-Sauerstoffgemischen stand eine Sauerstoff enthaltende Gasbürette mit einem Absorptionsgefäß in Verbindung, das eine kleine Menge (zirka 10 bis 20 g) Natrium enthielt und auf 100° erhitzt war. Durch Bewegen des Natriums konnte die Oberfläche mit dem Sauerstoff in Berührung gebracht werden.

Zur Beobachtung der Lumineszenz bei Einwirkung von Gasen aufeinander, z. B. bei der Reaktion Chlor (oder Brom) + Acetylen, wurden die Gase durch zwei Glasrohre (Abb. 59) in einem Glaszylinder zusammengeleitet. Besondere Rohransätze erlaubten Verdünnungen der beiden Gase mit Kohlensäure. Bei Verwendung von Gemengen im Volumverhältnis Acetylen : Chlor = 1 : 2 tritt im allgemeinen sofort Entzündung ein unter starker Rußabscheidung und Entstehung einer sehr glänzenden gelb leuchtenden Flamme. Durch Verringerung der Chlor- und Acetylenkonzentrationen konnte an der Mündung der beiden Rohre eine fahl grünliche, nicht rußende und sehr schwach leuchtende Flamme erzeugt werden. Ihre Temperatur ist nicht sehr hoch (dünne Glasflächen kommen darin nicht zum Glühen). Wurden beide Gase zugleich verdünnt, so füllt sich der Zylinder mit grünlich gelb leuchtendem Nebel, der mit weiterer Verdünnung schließlich bis zur Unsichtbarkeit verblaßt. Bei Verdünnung beider Gase mit Kohlensäure und raschem Durchleiten flackert an dem oberen Ende eine grünlich gelbe Lumineszenzflamme, deren Temperatur etwa 90° C beträgt. Bei Benutzung von Bromdampf war das Konzentrationsintervall zwischen dem ersten bemerkbaren Leuchten und der Entflammung des Gemisches viel größer. Acetylen, in den Dampf siedenden Broms eingeführt, erzeugt eine fahle Lumineszenzflamme von großer Ausdehnung und ziemlicher Helligkeit. Ihre Temperatur liegt zwischen 70° und 80° C. Man kann die Reaktion längere Zeit verlaufen lassen, ohne daß Entflammung eintritt. Beim Verdünnen der Gase erhält man bis zu 50° C hinab sichtbares Leuchten.

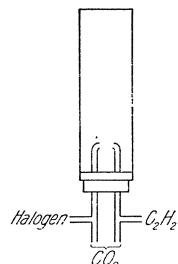


Abb. 59. Lumineszenzrohr von M. TRAUTZ

¹ ZS. f. phys. Chem. 53, 71 (1905).

F. HABER und W. ZISCH¹ haben die im Prinzip schon von M. TRAUTZ verwandte Methode zur Herstellung von Lumineszenzleuchten bei Reaktionen zwischen Gasen weiter ausgebildet. Abb. 60 zeigt die von HABER und ZISCH bei

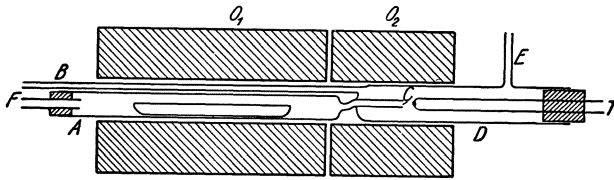


Abb. 60. Lumineszenzrohr von F. HABER und W. ZISCH. Das Schiffchen im geheizten Rohr A enthält Natrium. Der Natriumdampf tritt bei C in das ebenfalls geheizte Rohr D und tritt hier mit dem durch B zugeleiteten Halogengas in Reaktion. T Thermoelement

der Untersuchung der Reaktionen Natriumdampf + Halogen benutzte Anordnung. Das Natrium befindet sich in einem Metallschiffchen von 30 bis 35 cm Länge, das in einem Glasrohr A von 1,2 cm Weite steckt. Das Glasrohr wird durch einen elektrischen Ofen O_1 möglichst gleichmäßig geheizt. Bei F wurde

reiner Sauerstoff eingeleitet, der sich mit Natriumdampf belud und dann mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 190 bis 200 ccm durch ein eingeschmolzenes 3,5 bis 4 mm weites Röhrchen in das Rohr C eintrat. C wurde durch einen zweiten Ofen O_2 unabhängig von O_1 geheizt. Die Zuführung des Halogens erfolgte durch das Rohr B, das, um das Halogen auf dieselbe Temperatur wie das Stickstoffnatriumgemisch zu bringen, neben A durch den Ofen O_1 lief. Die Flammenbildung trat an der Mündung des Rohres A in C ein. Der Rauch des dabei entstehenden Kochsalzes verläßt das Rohr C bei E und wird mit dem überschüssigen Halogen in einen Absorptionsturm geleitet. Zur ungefähren Kontrolle der Flammentemperatur wurde in C ein Thermoelement T eingeführt. Die Lichterscheinung kann durch eine seitliche, in der Abbildung nicht angegebene, mit Glimmer verschlossene Ofenöffnung beobachtet werden.

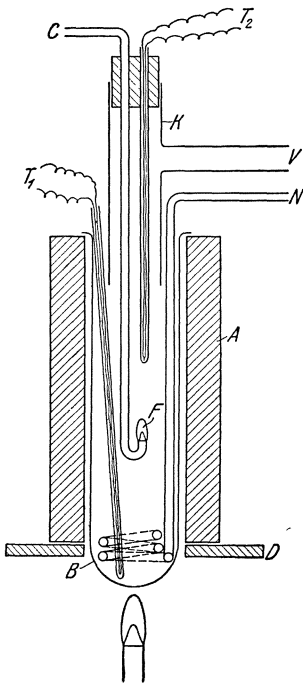


Abb. 61. Leuchtrohr von F. HABER und W. ZISCH. B Reagenzglas aus Quarz mit Quecksilber. N Stickstoffzuführung, K Glashaube mit Ansatz V zur Wasserstrahlpumpe. C Chlorzuleitung. Die Flamme brennt bei F. T_1 , T_2 Thermoelemente. A elektrischer Ofen

Ersetzt man das Natrium durch Quecksilber, so tritt an Stelle des bei Verwendung von Natrium gelben Leuchtens ein grünes Leuchten. Um auch eine möglicherweise vorhandene ultraviolette Emission beobachten zu können, wurde ein anderer Apparat benutzt. In einem weiten Reagenzglas B (Abb. 61) aus Quarz wird Quecksilber durch einen kleinen Bunsenbrenner erhitzt. Das Thermoelement T_1 zeigt die Temperatur an. In dem Quecksilber liegt eine Quarzspirale, durch die von N her Stickstoff geblasen wird. Der Stickstoffstrom trägt den Quecksilberdampf in den oberen Teil des Quarzrohres, der durch den elektrischen Ofen A auf gleicher Temperatur mit dem Quecksilber gehalten wird.

Von oben ragt eine Glashaube K in das Quarzgefäß herein, deren seitlicher Ansatz durch ein Glaswollefilter zu einer Wasserstrahlpumpe führt. Diese saugt

¹ ZS. f. Phys. 9, 302 (1922).

ständig einen Luftstrom durch den Zwischenraum zwischen *K* und *B* ein und läßt weder Quecksilberdampf noch Sublimat in das Zimmer gelangen. Durch die obere Öffnung der Haube *K* ist das unten umgebogene Rohr *C* als Zuleitung für das Chlor und das Thermolement *T*₂ eingeführt und mit einem Stopfen befestigt. *T*₂ mißt die Temperatur im Gasraum und gibt beim Einführen in die Flamme einen ungefähren Anhalt für die dort herrschende Temperatur. In der Höhe der Flamme ist eine Öffnung im Asbestmantel des elektrischen Ofens, welche die Beobachtung mit dem Spektralapparat zuläßt und durch Gegenblasen heißer Luft von außen von Kondensat freigehalten wird.

Ähnliche Anordnungen wie HABER und ZISCH verwandten H. FRÄNZ und H. KALLMANN,¹ M. POLANYI und ST. V. BOGDANDY² steigerten die Lichtausbeute dadurch, daß sie die Gase unter sehr geringem Druck aufeinander einwirken ließen (Abb. 62). Das senkrecht stehende Rohr *R* aus Jenaer Glas (Durchmesser 3 cm, Länge 60 cm) kann durch eine Bewicklung mit Chromeisendraht (Durchmesser 0,6 mm, Windungsabstand etwa 5 mm) geheizt werden. Das unten geschlossene Ende ist mit Natrium beschickt und befindet sich in einem elektrischen Ofen *O*₁. Ein 2 mm weites, nach außen geöffnetes, innen geschlossenes Rohr erlaubt die Einführung eines Thermolements durch eine Öffnung des Ofens *O*₁ und damit eine Temperaturmessung im Rohrrinnern. Der am oberen Ende befindliche Rohransatz *A* wird nach dem Einfüllen des Natriums mit einer Vakuumpumpe verbunden. Durch das Rohr *r* kann entweder gasförmiges Halogen oder HgCl₂-Dampf eingeleitet werden. Bei den Versuchen mit HgCl₂ befindet sich das feste Salz im ringförmigen Behälter *B*. *B* ist von dem Ofen *O*₂ umgeben, der das HgCl₂ auf die erforderliche Temperatur (110 bis 150° C) erhitzt. Das nach Vorreinigung eingefüllte Natrium wird im Vakuum in das untere Rohrende destilliert. Durch Heizen des Ofens *O*₁ und des Rohres *R* entsteht dann ein Natriumdampfstrom, weil das verdampfende Natrium sich erst jenseits von II niederschlagen kann. Dem Natriumdampf wird der HgCl₂-Dampfstrom entgegengeleitet, der durch Anheizen von *O*₂ erzeugt wird. Durch passendes Erhitzen kann die Leuchterscheinung gerade an der Mündung des Rohres *r* festgehalten werden.

Die Möglichkeit, die spektrale Zusammensetzung der Reaktionsflammen zu untersuchen, scheidert häufig daran, daß die Erscheinungen zu lichtschwach sind. Daher ist die Zahl der zur Untersuchung geeigneten Reaktionen stark eingeschränkt. M. TRAUTZ³ gelangen Untersuchungen mit engem Spalt nur bei der zwischen Formaldehyd, Pyrogallol und Wasserstoffsuperoxyd eintretenden Reaktion. Er fand ein kontinuierliches Spektrum, das vom Rot bis zum Blaugrün gut sichtbar war und im Orange sein Helligkeitsmaximum besaß. Mit weitem Spalt konnten die folgenden Reaktionen untersucht werden: Cl₂ + NH₃, Br₂ + NH₃, Cl₂ + C₂H₂, Br₂ + C₂H₂ und die Oxydation von Wachs, Palmitinsäure, Cetylalkohol und Amarın. Alle diese Reaktionen zeigten kontinuierliche Spektren mit einem Maximum im Gelb.

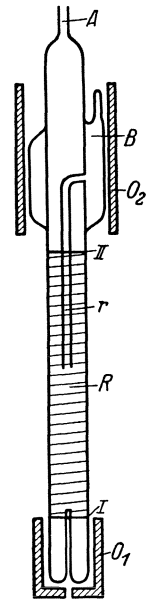


Abb. 62. Leuchtrohr von M. POLANYI und ST. V. BOGDANDY. *r* Zuleitungsrohr, *B* Sublimatbehälter, *O*₁ und *O*₂ elektrische Ofen, *A* Ansatz zur Pumpleitung, *I* bis *II* Heizwicklung

¹ ZS. f. Phys. 34, 924 (1925).

² Naturw. 14, 164 (1926); s. a. ZS. f. Phys. 41, 583 (1927).

³ l. c.

Bei lichtschwachen Erscheinungen wird die Beobachtung mit dem Auge leicht durch die als PURKINJE-Phänomen bekannte Erscheinung gefälscht. Diese wird dadurch hervorgerufen, daß zwischen dem Stäbchen- (Dämmerungs-) und Zäpfchen-(Tages-)Sehen ein Unterschied in der Farbempfindlichkeit besteht. Abb. 63¹ gibt einen Überblick über den ungefähren Verlauf der Empfindlichkeiten

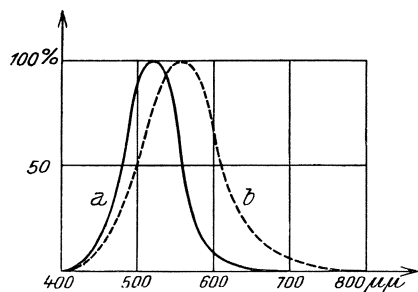


Abb. 63. Empfindlichkeitskurven des Auges. *a* Dämmerungssehen, *b* Tagessehen

beim normalen Auge.² Das Maximum der relativen Empfindlichkeit (100%) ist für das Dämmerungs- und das Tagessehen verschieden. Der Unterschied ist besonders groß im Rot. In diesem Spektralgebiet ist die Empfindlichkeit der Stäbchen bedeutend geringer als die der Zapfen. Daher verschwinden bei geringer Intensität rote Farbtöne früher als grüne und blaue. Farbige Leuchterscheinungen verändern daher bei Verminderung der Helligkeit ihre scheinbaren Farbtöne nach grün und unterhalb einer gewissen Lichtintensität erhält man überhaupt keinen Farbeindruck mehr, man sieht nur noch einen bläulichweißen Ton.

Genügt die Intensität des Leuchtens zum Photographieren des Spektrums, wie z. B. bei den Reaktionen zwischen Alkalidampf und Halogenen, so werden die üblichen Methoden der Spektralphotographie angewandt. Durch Summierung der Lichtwirkung auf der photographischen Platte über längere Zeiten kann auch die spektrale Zusammensetzung lichtschwächerer „Reaktionsflammen“ untersucht werden.

Die Prüfung des Äquivalentgesetzes, also der Vergleich der bei der Chemilumineszenz ausgestrahlten Energie mit dem chemischen Umsatz erfordert die Messung der pro Zeiteinheit ausgestrahlten Energie in absolutem Maß, die für jede emittierte Wellenlänge gesondert ausgeführt werden muß. Direkte Bestimmungen mit Bolometer oder Thermosäule sind nicht möglich. Daher ist man auf die Messung der Lichtstärke angewiesen, die mit der Lichtstärke einer solchen Strahlungsquelle verglichen werden muß, deren emittierte Energie man kennt. Die für die Vergleichung und Umrechnung in Frage kommenden Größen sind im folgenden zusammengestellt.³

Dem von einem Körper ausgehenden Licht spricht man eine gewisse Quantität zu, die man die Lichtmenge Q nennt. Sie kann dadurch definiert werden, daß man sie in Beziehung setzt zur ausgestrahlten Energie E :

$$Q = E \cdot m.$$

m ist ein Proportionalitätsfaktor, der im wesentlichen das sogenannte mechanische Lichtäquivalent enthält (s. weiter unten), außerdem aber von der Farbe des Lichtes abhängt, weil die Empfindlichkeit des Auges sich mit der Wellenlänge ändert; die Lichtmenge Q wird nämlich zu der (weiter unten definierten) Lichtintensität, die durch physiologische Wirkung im Auge gemessen wird, in Beziehung gesetzt werden. Die Lichtmenge Q wird also definiert durch

¹ Nach F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, S. 266.

² Es kommen deutliche individuelle Unterschiede vor.

³ Vgl. hierzu besonders den Abschnitt „Allgemeine Photometrie“ von W. DZIOBEK im Handbuch der Physikalischen Optik, herausgegeben von E. GEHRCKE, Leipzig 1926, Bd. I, 1. Hälfte.

„die von einem Körper abgegebene oder aufgenommene, nach der Lichtwirkung auf das Auge bewertete Strahlungsenergie“.¹

Befindet sich die Lichtquelle im Innern einer Kugel und sendet sie in einer gewissen Zeit t die Lichtmenge Q aus, so geht in der Zeiteinheit durch die Oberfläche der Kugel der Lichtstrom

$$\Phi = \frac{Q}{t} = \frac{E}{t} \cdot m.$$

Sendet die Lichtquelle der Fläche F den Lichtstrom Φ zu, so nennt man den durch die Flächeneinheit gehenden Lichtstrom

$$E = \frac{\Phi}{F}$$

die Beleuchtungsstärke.

Betrachtet man ein Stück F einer leuchtenden Fläche (z. B. einer ausgedehnten Lichtquelle) von einem Punkt aus, von dem die Fläche F unter dem räumlichen Winkel ω erscheint, so ist der Lichtstrom, der durch den Kegel mit dem Öffnungswinkel ω und der Grundfläche F — die „Lichtrohre“ — geht, den Größen F und ω proportional. Schließt die Normale des Flächenstückes F mit der Richtung der Röhre den Winkel α ein, so wächst außerdem der Lichtstrom mit $\cos \alpha$. Daher ist der durch die Lichtrohre gehende Lichtstrom

$$\Phi = e \cdot F \cdot \omega \cdot \cos \alpha.$$

Den Proportionalitätsfaktor e

$$e = \frac{\Phi}{F \cdot \omega \cdot \cos \alpha}$$

nennt man die Flächenhelle oder Leuchtdichte.

Den durch den Kegel mit dem räumlichen Winkel $\omega = 1$ fließenden Lichtstrom, also das Verhältnis $\frac{\Phi}{\omega}$ nennt man die Lichtstärke J . Sie ist also mit der Flächenhelle e durch die Gleichung

$$J = \frac{\Phi}{\omega} = e \cdot F \cdot \cos \alpha$$

verknüpft.

Ist die Lichtquelle punktförmig und hat sie die Lichtstärke J , so ist die Beleuchtungsstärke E eines Flächenstückes F im Abstand r von ihr abhängig von der Lage dieses Flächenstückes zu der Verbindungslinie mit der Lichtquelle. Schließt diese den Winkel i mit der Normalen der Fläche F ein, so ist die Beleuchtungsstärke $E = \frac{\Phi}{F}$ wegen der Beziehung $\omega \cdot r^2 = F \cdot \cos i$

$$E = \frac{\Phi}{\omega} \cdot \frac{\cos i}{r^2} = J \cdot \frac{\cos i}{r^2}.$$

In Tabelle 16 sind die Beziehungen zwischen den photometrischen Größen noch einmal zusammengestellt und außerdem Namen und Zeichen der Einheiten angegeben.

Alle photometrischen Einheiten leiten sich von der schon auf S. 38 beschriebenen HEFNER-Lampe ab. Das C. G. S.-System ist bisher noch nicht durchgeführt.

¹ „Regeln und Normen für Licht, Lampe und Beleuchtung“, aufgestellt von der Kommission der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft zur Messung und Bewertung von Lichtquellen, Licht und Lampe 1924, S. 395.

Tabelle 16. Photometrische Größen

t = Zeit in Stunden, ω = räumlicher Winkel, F = Fläche in qm, f = Fläche in qcm,
 r = Länge in m, i = Einfallswinkel, α = Ausstrahlungswinkel

Größe		Einheit	
Name	Zeichen	Name	Zeichen
Lichtmenge	$Q = E \cdot m$	Lumenstunde	Lmh
Lichtstrom	$\Phi = \frac{Q}{t}$	Lumen	Lm
Lichtstärke	$J = \frac{\Phi}{\omega}$	HEFNER-Kerze.....	HK
Beleuchtungsstärke ...	$E = \frac{\Phi}{F} = \frac{J}{r^2} \cos i$	LUX ¹	Lx
Flächenhelle (Leuchtdichte).....	$e = \frac{J}{f \cdot \cos \alpha}$	HEFNER-Kerze für ein Quadratzentimeter .	HK/cm ²

Die Einheit des Lichtstromes, das Lumen, ist derjenige Lichtstrom, der von einer Lichtquelle, die in allen Richtungen die Lichtstärke 1 HK besitzt, in den räumlichen Winkel Eins ausgestrahlt wird. Der gesamte Lichtstrom ist dann 4π Lumen. Leuchtet die Lichtquelle mit dem Gesamtlichtstrom Φ nicht gleichmäßig nach allen Seiten, so nennt man $J_0 = \frac{\Phi}{4\pi}$ die mittlere räumliche Lichtstärke.

Die Einheit der Beleuchtungsstärke, das Lux, ist diejenige Beleuchtungsstärke, mit der eine Kugeloberfläche von 1 m Radius von einem im Mittelpunkt der Kugel befindlichen, sehr kleinen Lichtquelle beleuchtet wird, wenn die Lichtquelle in allen Richtungen die Lichtstärke 1 HK besitzt.

Die Einheit der Flächenhelle hat keinen besonderen Namen. In Amerika und England gilt als Einheit das Lambert, das ist die Flächenhelle einer vollkommen zerstreuen Oberfläche, die pro Quadratcentimeter den Lichtstrom 1 Lm emittiert. In den Vereinigten Staaten, England und Frankreich ist die Internationale Kerze (International-Candle-Power, Abkürzung: I. C. P.) im Gebrauch. Es ist $1 \text{ I. C. P.} = \frac{10}{9} \text{ HK}$. Entsprechend sind dort die Einheiten Lumen, Lux und Lambert definiert. Zur Unterscheidung schreibt man nötigenfalls HEFNER-Lumen, HEFNER-Lux bzw. I. C. P.-Lumen, I. C. P.-Lux.

Zur Lösung der Aufgabe, die bei einer Leuchtreaktion emittierte Strahlungsenergie zu bestimmen, schlägt man folgenden Weg ein:

1. Man mißt die Lichtstärken J_{λ_1} , J_{λ_2} , J_{λ_3} ..., mit welchen die Wellenlängen λ_1 , λ_2 , λ_3 ... emittiert werden. Da es sich um Helligkeitsvergleiche verschiedener Farben — heterochrome Photometrie — handelt, müssen besondere Methoden angewandt werden (s. S. 155).

2. Aus den Lichtstärken J_{λ_1} , J_{λ_2} ... ergibt sich der zugehörige Gesamtlichtstrom Φ_{λ_1} , bzw. Φ_{λ_2} , Φ_{λ_3} ... durch die Beziehung

$$\Phi_{\lambda} = 4\pi J_{\lambda} \text{ Lumen,}$$

wenn man die Lichtquelle als punktförmig ansehen kann und J_{λ} in HK ausgedrückt wird.

¹ Früher Meterkerze genannt.

3. Zur Umrechnung des einer einzelnen Wellenlänge zukommenden Lichtstromes Φ_λ in Watt dient die Gleichung (s. S. 156)

$$\Phi_\lambda = \frac{E_\lambda}{t} \cdot m_\lambda,$$

wobei E_λ die in der Zeit t emittierte und in Wattsekunden gemessene Energie der Wellenlänge λ und m_λ den Umrechnungsfaktor bezeichnet. Die Größe m_λ enthält die Empfindlichkeit des Auges ε_λ und das sogenannte mechanische Lichtäquivalent M , d. h. den Umrechnungsfaktor, der den in Lumen ausgedrückten Lichtstrom derjenigen Wellenlänge, für die das Auge am empfindlichsten ist, in Watt verwandelt (s. S. 156 ff.):

$$m_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda}{M}.$$

ε_λ gibt den Bruchteil der Empfindlichkeit des Auges für irgend eine Wellenlänge an, wenn man die Empfindlichkeit für Licht der Wellenlänge $560 \mu\mu$ gleich 1 setzt.

77. Heterochrome Photometrie. Es gibt mehrere Methoden, Lichtstärken verschieden gefärbter Strahlungsquellen zu vergleichen,¹ von denen nur zwei kurz angedeutet werden sollen; die Stufenmethode und die Flimmermethode.

Die Stufenmethode beruht auf dem Prinzip, die Lichtstärken J_1 und J_2 zweier in der Farbe sehr verschiedener Lichtquellen dadurch zu vergleichen, daß man eine Reihe von Zwischenlichtquellen herstellt, deren Farben zwischen den Farben der zu vergleichenden Lichtquellen liegen. Mit Hilfe einer der gebräuchlichen Methoden der monochromatischen Photometrie (s. S. 29 ff.) vergleicht man dann die Lichtstärke J_1 der einen Lichtquelle mit derjenigen der ersten Zwischenlichtquelle J_{z1} , deren Farben so nahe ähnlich sind, daß die Photometereinstellung keine Schwierigkeit macht. Ebenso bestimmt man fortlaufend die Lichtstärkenverhältnisse je zwei weiterer, in der Farbe naher Zwischenlichtquellen $\frac{J_{z1}}{J_{z2}}, \frac{J_{z2}}{J_{z3}}, \dots$. Durch Multiplikation $\frac{J_1}{J_{z1}} \cdot \frac{J_{z1}}{J_{z2}} \cdot \frac{J_{z2}}{J_{z3}} \dots \frac{J_{zn}}{J_2}$ erhält man schließlich das Verhältnis $\frac{J_1}{J_2}$.

Der Flimmermethode liegt folgende Beobachtung zugrunde: Belichtet man eine Fläche abwechselnd periodisch mit zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen, so vermittelt das Auge bei hinreichend großer Wechselzahl nicht mehr den Eindruck zweier Farben, sondern den einer Mischfarbe. Es bleibt jedoch im allgemeinen ein „Flimmern“ bestehen, das aber dadurch zum Verschwinden gebracht werden kann, daß man die Entfernung einer der Lichtquellen, also die Beleuchtung, ändert. Nach ROOD² nimmt man dann die beiden verschiedenfarbigen Beleuchtungsstärken als gleich an. Die Einstellgenauigkeit der Flimmerphotometer ist recht groß. So beträgt der mittlere Fehler des Resultats bei zehn Einstellungen mit dem BECHSTEINschen Flimmerphotometer³ nach Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Berlin 0,4%. Die Genauigkeit ist kaum davon abhängig, ob man zwei genau gleichfarbige oder zwei verschiedenfarbige Lichtquellen vergleicht. Die Tourenzahl, auf die man das Flimmerphotometer einstellt, muß so gewählt sein, daß das bei geringen Tourenzahlen zu beobachtende „Farbflimmern“ eben verschwindet und nur das „Helligkeitsflimmern“ übrig bleibt. Bei dieser Tourenzahl, die von Farbunterschied und

¹ Über die Frage, ob prinzipiell eine Helligkeitsvergleiche verschiedener Farben möglich ist, vgl. W. DZIOBEK, l. c. S. 37 u. f.

² Sillimans Journ. (3), 46, 173 (1893).

³ Hergestellt von der Firma SCHMIDT & HAENSCH, Berlin.

Helligkeit des Feldes abhängt, erhält man die größte Genauigkeit. Bei größerer Geschwindigkeit sinkt die Einstellungsgenauigkeit, ohne daß sich die Einstellung selbst ändert.

78. Die Empfindlichkeitskurve des Auges. Die Änderung der Empfindlichkeit des Auges mit der Wellenlänge ist sehr oft untersucht worden. Nach der Gleichung

$$\Phi_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{t} \cdot \frac{\varepsilon_{\lambda}}{M}$$

sind dazu genaue Messungen sowohl der Energie E_{λ} als auch des Lichtstromes Φ_{λ} in verschiedenen Spektralbereichen nötig. Da die Definitionen für die Gleichhelligkeit verschiedener Farben bei den verschiedenen heterochromatischen Photometermethoden nicht gleich sind und es nicht sicher ist, ob alle Definitionen einander gleichwertig sind, kann man die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Empfindlichkeitskurven nicht ohne weiteres vergleichen. Bekanntlich sind auch die Farbempfindlichkeiten von Auge zu Auge verschieden. Aber diese Abweichungen sind, wenn man z. B. von nicht Farbentüchtigten usw. absieht, sehr gering. Tabelle 17 enthält die von einigen Autoren angegebenen Empfindlichkeitswerte. Das Empfindlichkeitsmaximum, das bei allen Beobachtern ungefähr übereinstimmend bei $560 \mu\mu$ liegt, ist gleich 1 gesetzt. Die Messungen von IVES¹ sowie COBLENTZ und EMERSON² sind mit dem Flimmerphotometer, die von HYDE, FORSYTHE und CADY³ sowie GIBSON und TYNDALL⁴ nach der Stufenmethode ausgeführt. Die I. E. S.-Kurve ist eine Standardkurve der Illuminating-Engineering-Society⁵ und ebenso ist die Kurve von PRIEST⁶ nach vielen vorliegenden Beobachtungen zusammengestellt.

Den Wert der Empfindlichkeit des Auges für eine bestimmte Wellenlänge kann man auch, statt ihn aus der Tabelle zu entnehmen, nach Formeln berechnen, die von GOLDHAMMER⁷ und W. F. WALSH⁸ sowie TYNDALL und GIBSON⁹ angegeben wurden.

Wie schon auf S. 152 erwähnt, ist die Empfindlichkeitskurve des Auges von der Beleuchtungsstärke abhängig (PURKINJE-Phänomen). Die in der Tabelle 17 angegebenen Werte beziehen sich auf das Tagessehen. Bei den Farbänderungen, die z. B. beim Photometrieren elektrischer Glühlampen auftreten, ist der PURKINJE-Effekt sicher verschwunden, wenn die Beleuchtungsstärke 10 Lux beträgt. Nach eingehenden Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist für die Farbdifferenz Kohlefadenlampe-Vakuumwolframlampe bereits bei einer Beleuchtungsstärke von 1,7 Lux auf dem Gipsschirm des Photometers jeglicher PURKINJE-Effekt ausgeschlossen, wenn die Öffnung der Pupillenblende des Photometers 5 mm beträgt.⁹

79. Das mechanische Lichtäquivalent. Das mechanische Lichtäquivalent gibt das Verhältnis

$$\frac{\text{Leistung jener Strahlg., f. die d. Auge am empfindlichsten ist, gemes. in Watt}}{\text{Lichtstrom derselben Strahlung, gemessen in Lumen}} = M \frac{\text{Watt}}{\text{Lumen}}$$

¹ Electrical World, 1912, S. 1267.

² Bureau of Stand. 14, 167 (1917).

³ Astrophys. Journ. 48, 65 (1918).

⁴ Bureau of Stand. 19, 131 (1923).

⁵ Trans. Illum. Eng. Soc. 13, 523 (1918).

⁶ Journ. Opt. Soc. Am. 4, 471 (1920).

⁷ Ann. d. Phys. 16, 621 (1905).

⁸ Journ. Opt. Soc. Am. 11, 461 (1925).

⁹ Journ. Opt. Soc. Am. 9, 403 (1924).

Tabelle 17

Wellenlänge in $\mu\mu$	Empfindlichkeit des Auges nach					
	IVES	COBLENTZ und EMERSON	HYDE, FORSYTHE und CADY	GIBSON und TYNDALL	I. E. S.	PRIEST
400	0,004	0,010	0,00009	—	0,0004	—
10	0,006	0,017	0,00062	—	0,0012	0,0006
20	0,010	0,024	0,0041	—	0,0040	0,0041
30	0,016	0,023	0,0115	0,033	0,0116	0,0115
40	0,029	0,033	0,022	0,043	0,023	0,022
50	0,047	0,041	0,036	0,051	0,038	0,036
60	0,073	0,056	0,055	0,069	0,060	0,055
70	0,107	0,083	0,087	0,103	0,091	0,097
80	0,154	0,125	0,138	0,143	0,139	0,138
90	0,250	0,194	0,216	0,136	0,208	0,216
500	0,36	0,316	0,328	0,318	0,323	0,328
10	0,60	0,503	0,515	0,523	0,484	0,515
20	0,79	0,710	0,698	0,752	0,670	0,698
30	0,91	0,862	0,847	0,878	0,836	0,847
40	0,98	0,954	0,968	0,964	0,942	0,968
50	1,00	0,994	0,996	0,938	0,993	0,996
60	0,99	0,998	0,995	0,991	0,996	0,990
70	0,95	0,968	0,944	0,947	0,952	0,948
80	0,88	0,898	0,855	0,863	0,870	0,875
90	0,76	0,800	0,735	0,754	0,757	0,763
600	0,67	0,687	0,600	0,634	0,631	0,635
10	0,54	0,557	0,464	0,511	0,503	0,509
20	0,39	0,427	0,341	0,389	0,380	0,387
30	0,27	0,312	0,238	0,273	0,262	0,272
40	0,175	0,194	0,154	0,184	0,170	0,174
50	0,104	0,115	0,094	0,1125	0,103	0,104
60	0,068	0,0645	0,051	0,0642	0,059	0,051
70	0,035	0,0338	0,026	0,0493	0,039	0,026
80	0,015	0,0178	0,0125	0,0178	0,016	0,0125
90	0,005	0,0085	0,0062	0,0092	0,081	0,0062
700	0,0012	0,0070	0,031	0,0045	0,041	0,0031
10	0,00030	0,00203	0,0015	0,0022	0,0021	0,0015
20	0,00009	0,00097	0,00074	0,00108	0,0010	0,00074
30	—	—	—	0,00051	—	—
40	—	—	—	0,00026	—	—

an. Mißt man den Lichtstrom einer Lichtquelle von anderer Wellenlänge in Lumen, so ist zur Umrechnung der Leistung in Watt noch die Kenntnis der Empfindlichkeit ε_λ des Auges für diese Wellenlänge notwendig. Das mechanische Lichtäquivalent kann auf verschiedene Weise bestimmt werden. FABRY und BUISSON¹ maßen die Energie der Hg-Linie 546,1 $\mu\mu$ bolometrisch und bestimmten die Lichtstärke photometrisch mit der HEFNER-Lampe. So ergab sich

$$M = 0,00144 \frac{\text{Watt}}{\text{I. C. P. Lumen}}$$

¹ C. r. 153, 254 (1911).

Ähnliche Messungen von IVES, COBLENTZ und KINGSBURY¹ ergaben

$$M = 0,00163 \frac{\text{Watt}}{\text{I. C. P. Lumen}}.$$

Andere Bestimmungen gründen sich auf die Messung des Lichtstromes in Lumen, der von einem schwarzen Körper der Temperatur T ausgeht.

In Watt ausgedrückt ergibt sich der Lichtstrom durch das Integral

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} E_{\lambda} d\lambda,$$

wenn ε_{λ} die Empfindlichkeit des Auges und E_{λ} die in Form von Licht der Wellenlänge λ emittierte Energie in Watt bezeichnet, die man nach der PLANCKSchen Strahlungsformel (s. S. 7) berechnen kann. Man erhält bei Kombination der Messung der Lichtstärke des schwarzen Körpers bei 1326° abs.

mit der Empfindlichkeitskurve von COBLENTZ und EMERSON (s. Tabelle 17)

$$M = 0,00166 \frac{\text{Watt}}{\text{I. C. P. Lumen}},$$

mit der Empfindlichkeitskurve von NUTTING²

$$M = 0,00146 \frac{\text{Watt}}{\text{I. C. P. Lumen}}.$$

Als wahrscheinlicher Wert gilt

$$M = 0,00133 \frac{\text{Watt}}{\text{HEFNER-Lumen}} \pm 5\%.$$

Mit diesem Zahlenwert erhält man für die Umrechnung eines in Lumen gemessenen Lichtstromes in Watt

$$\Phi_{\lambda} \cdot \frac{M}{\varepsilon_{\lambda}} = \Phi_{\lambda} \cdot \frac{0,00133}{\varepsilon_{\lambda}}.$$

Strahlt die Lichtquelle die Wellenlänge λ allseitig mit der Lichtstärke J_{λ} HK aus, so ist der von ihr ausgehende Lichtstrom

$$\Phi_{\lambda} = 4\pi J_{\lambda}.$$

Ist die Lichtstrahlung nicht gleichmäßig, so tritt an Stelle von J_{λ} die mittlere räumliche Lichtstärke (s. S. 154). Der von einer Lichtquelle mit der Lichtstärke J_{λ} HK emittierte Lichtstrom der Wellenlänge λ entspricht also einer Emission von

$$4\pi \cdot 0,00133 \cdot \frac{J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} = 0,0167_1 \frac{J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} \text{ Watt}.$$

Da ein Quantum der Wellenlänge λ der Energie $\frac{h c}{\lambda}$ entspricht, also $\frac{6,55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-7}}{\lambda}$ Watt/sec = $19,65 \cdot 10^{-10}$ Watt/sec [wenn man λ in $\mu\mu$ ausdrückt], so sendet diese Lichtquelle pro Sekunde

$$\frac{0,0167}{19,65 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{\lambda \cdot J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} = 8,499 \cdot 10^6 \frac{\lambda \cdot J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}}$$

Quanten aus. Werden bei einer Leuchtreaktion, welche unter Ausstrahlung der Wellenlänge λ mit der Lichtstärke J_{λ} HEFNER-Kerzen verläuft, pro Sekunde n Moleküle umgesetzt, so ist das Güteverhältnis

$$\gamma = 8,499 \cdot \frac{\lambda \cdot J_{\lambda}}{n \cdot \varepsilon_{\lambda}} \cdot 10^6 \text{ Quanten/Molekül } [\lambda \text{ in } \mu\mu \text{ gemessen}].$$

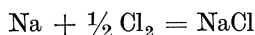
¹ Phys. Rev. (2), 5, 269 (1915).

² ZWIKKER, Diss. Amsterdam 1925.

80. Spektralanalytisch untersuchte Leuchtreaktionen. Die Übertragung der in Ziffer 75 (S. 144) wiedergegebenen Vorstellungen auf die bisher beobachteten Leuchtreaktionen trifft auf ähnliche Schwierigkeiten wie die Anwendung des Äquivalentgesetzes auf photochemische Reaktionen. Man ist selten in der Lage, angeben zu können, über welche Zwischenstufen die Reaktionen verlaufen. Tabelle 19 (S. 168 ff.) vereinigt eine Anzahl unter Lumineszenz verlaufender Reaktionen, die besonders hinsichtlich der spektralen Zusammensetzung des Reaktionsleuchtens untersucht wurden. Einige ausgewählte Beispiele sollen in folgendem besprochen werden.

B. Das Leuchten bei der Bildung der Alkalihalogenide aus den Elementen

Die von HABER und ZISCH benutzte Apparatur zur Untersuchung der Leuchtreaktion



ist schon auf S. 150 beschrieben. Um die Temperatur im Reaktionsraum möglichst niedrig zu halten, wurde dem Natriumdampf Stickstoff beigemischt. Das hat zur Folge, daß die bei der Reaktion auftretende Bildungswärme des Kochsalzes nicht nur dazu verwendet wird, das entstehende Natriumchlorid und die Ausgangsgase, sondern auch den Stickstoff zu erhitzen. Die freiwerdende Wärmemenge ergibt sich aus der Bildungswärme des Kochsalzes aus festem Natrium und Chlorgas und der Verdampfungswärme des Natriums zu 123700 cal/Mol. Die durch die Reaktion erfolgende Temperaturerhöhung kann ungefähr aus den Konzentrationen und den spezifischen Wärmen des Stickstoffes, Natriums und Natriumchlorids errechnet werden. Bei einer Temperatur der Ausgangsstoffe von 473° könnte die Temperatur des Reaktionsraumes um höchstens 44° steigen, die „Flamme“ also eine Temperatur von nur 517° haben. Daher kann die auftretende Lumineszenz nicht thermischen Ursprungs sein. Das Spektrum der Flamme besteht aus den Natrium-D-Linien. Die Lichtemission rührt also von angeregten Natriumatomen her, welche die Anregungsenergie durch Stoß energiereicher Moleküle erhalten haben. Welcher Art der energieliefernde Prozeß ist, läßt sich schwer vorhersehen. Die einfachste Annahme ist die, daß er von der Art ist, daß mindestens 48500 cal (entsprechend der Anregungsenergie des Natriums pro Mol gerechnet) frei werden. Da bei der Gesamtreaktion pro Mol 123700 cal, also 75000 cal mehr, frei werden als zur Anregung der D-Linienstrahlung nötig ist, sind solche Prozesse wohl vorstellbar.

Die Anwesenheit des Stickstoffes von Atmosphärendruck bei den Versuchen von HABER und ZISCH hat eine wesentliche Herabsetzung der Helligkeit des Leuchtens zur Folge. Einerseits werden die entstehenden energiereichen Moleküle viel häufiger auf Stickstoff als auf Natrium treffen, so würden bei einem Natriumpartialdruck von 1 mm Hg nur etwa der 760te Teil der entstehenden Moleküle auf Natriumatome stoßen. Andererseits werden nur wenige (etwa $\frac{1}{1000}$) der angeregten Natriumatome durch Lichtemission, alle anderen durch Zusammenstöße mit Stickstoffmolekülen während der Verweilzeit ihre Anregungsenergie verlieren. Deshalb änderten POLANYI und seine Mitarbeiter¹ die Versuchsanordnung so ab, daß die reagierenden Gase im Vakuum zusammengebracht

¹ H. BEUTLER und M. POLANYI, Naturw. 13, 711, (1925); Naturw. 14, 167 (1926); H. BEUTLER und B. JOSEPHI, Naturw. 15, 540 (1927); ST. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Naturw. 14, 164 (1926); R. L. HASCHKE, M. POLANYI und E. VOGT, ZS. f. Phys. 41, 583 (1927); H. BEUTLER und M. POLANYI, ZS. f. Phys. 47, 379 (1928).

wurden. Der Druck blieb unter 0,5 mm Hg. Dadurch wurde die Lichtstärke ganz wesentlich erhöht, ohne daß die Temperatur im Reaktionsraum anstieg. (Die mögliche Temperaturerhöhung wurde zu 20° berechnet.) Gleichzeitig war die Apparatur so eingerichtet, daß eine Messung der Geschwindigkeit des zugrundeliegenden chemischen Prozesses möglich war. Die Reaktionsflamme wurde in einem evakuierten geheizten Glasrohr von etwa 1 m Länge und 3 mm Weite (Abb. 64) erzeugt, in das von einem Ende der Natriumdampf, vom anderen

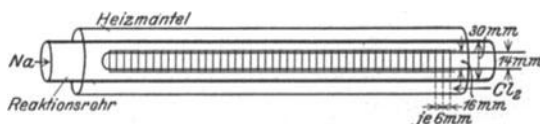


Abb. 64. Anordnung von Glasringen in einem Leuchtrohr zur Bestimmung der Niederschlagsverteilung

das Halogen (Chlor, Jod oder Brom) zugeführt wurden. Bei passend gewählten Einströmungsdrücken bildet sich im Rohr eine leuchtende Reaktionszone von 10 bis 20 cm Länge aus.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit gründet sich auf folgende Überlegung. Die beiden in der Flamme zusammenströmenden Gasströme dringen um so tiefer ineinander ein, je langsamer die Umsetzung vor sich geht. Wenn die Gasdrucke so gering sind, daß die mittlere freie Weglänge mehrere Zentimeter beträgt, so würde

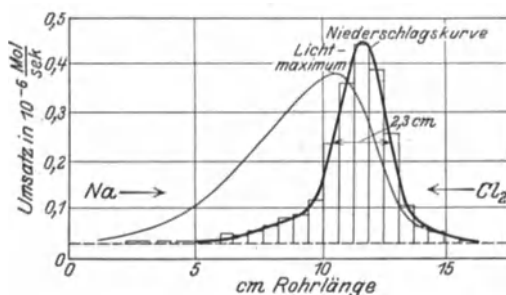


Abb. 65. Verteilung des Niederschlags und Intensitätsverteilung des Na-Cl₂-Leuchtens

auch dann noch die Flamme mehrere Zentimeter lang sein, wenn jeder Zusammenstoß zur Reaktion führt. Sie ist um so länger, je geringer der wirksame Bruchteil aller Zusammenstöße ist. Die Länge der „hoch verdünnten Flammen“ hängt also von der Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Der chemische Umsatz wurde bei den Hauptversuchen in folgender Weise ermittelt. In das Reaktionsrohr (Abb. 64) war ein Glasstab von 1,4 cm Dicke axial eingeführt. Dieser diente als Träger eng anpassender Glasringe von 6 mm Länge und 1 mm Wandstärke, welche dicht aneinanderschließend auf ihn aufgereiht waren, so daß sie einen Zylinder von 1,6 cm Durchmesser bildeten. Der ringförmige Raum zwischen diesem Zylinder

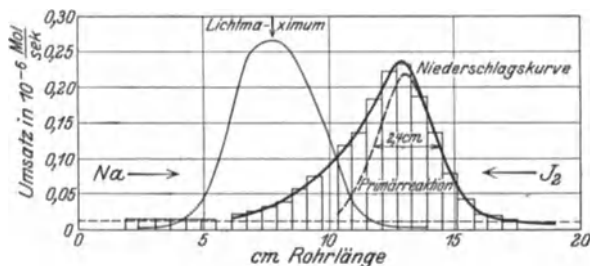


Abb. 66. Verteilung des Niederschlags und Intensitätsverteilung des Na-J₂-Leuchtens

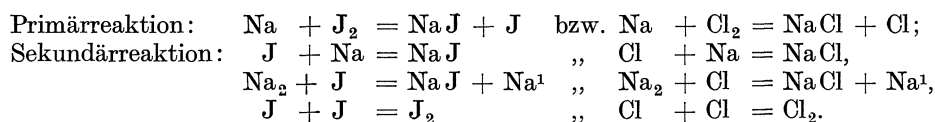
und dem Rohr dient der Strömung und der Reaktion der Gase. Nach dem Versuch nahm man den zentrisch eingesteckten Stab mit den Ringen heraus und bestimmte die auf jedem Ring niedergeschlagene Salzmenge durch Titration. (Der Gesamtumsatz ist um die auf der Wand des äußeren Rohres niedergeschlagene Salzmenge größer.)

Die Lichtverteilung längs des Rohres wurde so ermittelt, daß die Flamme fotografiert und die Schwärzung der Platte mit einem Mikrophotometer bestimmt wurde.

Die Abb. 65 und 66 zeigen die Ergebnisse je eines Versuches Na + Cl₂ und Na + J₂. Als Abszisse ist die Länge des Reaktionsrohres (links die Natrium-

seite, rechts die Halogensseite), als Ordinate der chemische Umsatz in 10^{-6} Mol/sec bzw. die relative Lichtintensität eingetragen. Die bei den Titrationen sich ergebenden Treppenkurven wurden durch glatte Kurvenzüge ersetzt, welche so konstruiert sind, daß die Flächenabschnitte, die den Kurventeilen entsprechen, mit der auf dem betreffenden Ring gefundenen Salzmenge übereinstimmen. Bei den Kurven fällt die Verschiebung des Lichtmaximums gegenüber dem Maximum der Niederschlagskurven auf. Außerdem besteht ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der Na-Cl₂- und der NaJ₂-Flammen: Bei der Natrium-Chlorflamme ist die Niederschlagskurve ziemlich symmetrisch. Bei der Natrium-Jodflamme zeigt sie dagegen einen flacheren Abfall nach der Natriumseite. Auch die Lichtintensitätskurven sind verschieden, und zwar beim Jodversuch weiter nach der Natriumseite verschoben als beim Chlorversuch.

Dieses Verhalten erklären BEÜTLER und POLANYI durch Annahme folgender Teilreaktionen:



Die Primärreaktion ergibt einen Salzniederschlag, außerdem entstehen freie Halogenatome, die nach beiden Seiten hin abströmen. Auf der Halogensseite vereinigen sie sich wieder zu Molekülen, auf der Natriumseite ist jedoch außerdem eine Reaktion mit Natrium möglich, die eine zusätzliche Niederschlagsmenge erzeugt. Diese führt den langsameren Abfall der gemessenen Niederschlagskurve nach der Natriumseite herbei. Er müßte prinzipiell auch beim Chlorversuch vorhanden sein, wenn man das obige Reaktionsschema annimmt. Die Verschiebung des zusätzlichen von der Sekundärreaktion herrührenden Niederschlags nach der Natriumseite ist aber durch die Geschwindigkeit bedingt; je geringer diese ist, um so weiter ist das Maximum der sekundären Niederschlagskurve nach der Natriumseite verschoben.

Nimmt man an, daß die Reaktion $\text{Cl} + \text{Na} = \text{NaCl}$ viel schneller verläuft als die analoge $\text{J} + \text{Na} = \text{NaJ}$, so ist das verschiedene Verhalten verständlich: Beim Chlorversuch fällt die sekundäre Niederschlagskurve ganz in die primäre hinein. In Abb. 67 ist die Niederschlagskurve der Gesamtreaktion beim Jodversuch so in zwei Teile geteilt, daß die von der Primärreaktion herrührende Verteilungskurve des Niederschlags symmetrisch ist. Dann hat den eingezeichneten Verlauf.

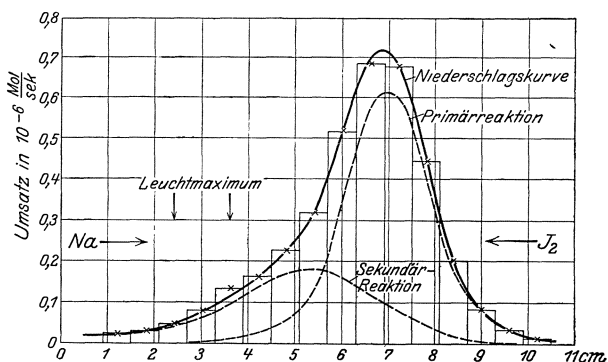
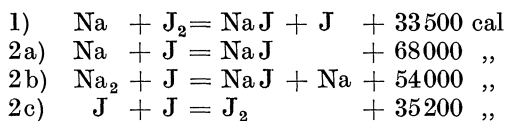


Abb. 67. Zerlegung der Niederschlagskurve von NaJ in zwei Teile, die von primärer und sekundärer Reaktion herrühren

die Niederschlagskurve der Sekundärreaktion

¹ Nach P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. 38, 161 (1926), sind im Natriumdampf Na₂-Moleküle vorhanden.

Da das Maximum der Lichtintensität nicht mit dem Maximum des Niederschlags übereinstimmt, kann man schließen, daß die Primärreaktion kein Leuchten hervorbringt. Erst die Sekundärreaktionen dienen zur Anregung von Natriumatomen. Die Anregung des Natrium-D-Lichtes beansprucht mindestens eine Energie, die in cal/Mol ausgedrückt, 48300 cal entspricht. Daher kommen von den möglichen Reaktionen



nur die Reaktionen 2a) und 2b) in Frage. Bei der Reaktion 2a) kann die Anregung durch Zusammenstoß des entstehenden NaJ mit einem an der Reaktion nicht beteiligten Na eintreten, bei der Reaktion 2b) ist dasselbe möglich oder es kann bei der Reaktion freiwerdendes Na in einen angeregten Zustand versetzt werden.

Würde jeder Elementarprozeß 2a) oder 2b) die Anregung eines Natriumatoms zur Folge haben, d.h. auf diese Reaktion bezogen das Güteverhältnis den Wert 1 haben, so müßte insgesamt, da die Reaktion 1) keine Anregung liefern kann, pro 2 Mol gebildetes NaJ 48300 cal als D-Licht ausgestrahlt werden. Um die wahre Lichtausbeute mit dieser maximal möglichen zu vergleichen, wurde die Helligkeit des Leuchtens mit einem LUMMERSCHEN Photometer durch Vergleich mit einer gelben Glühlampe gemessen, deren Stärke mit Hilfe einer Normal-HEFNER-Lampe bestimmt war. Der Energiewert der Strahlung einer D-Lichtquelle von 1 HEFNER-Kerze ist $2,385 \cdot 10^{-2}$ Watt.¹ Der Aussendung von 1 $h\nu$ der Wellenlänge des D-Lichtes pro Sekunde entspricht eine Energieabgabe von $3,33 \cdot 10^{-12}$ Erg/sec (vgl. S. 147), oder $3,33 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-7}$ Watt = $3,33 \cdot 10^{-19}$ Watt. Es würde dann die D-Lichtquelle von der Helligkeit einer HEFNER-Kerze

$$\frac{2,385 \cdot 10^{-2}}{3,33 \cdot 10^{-19}} = 7,2 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec}$$

emittieren.

Um diese Helligkeit zu erzeugen, müßten mindestens $7,2 \cdot 10^{16}$ Anregungsakte in der Sekunde, also ebensoviel Energie liefernde Sekundärreaktionen erfolgen. Da die Sekundärreaktionen nur die Hälfte des gegebenen Umsatzes ausmachen, mußte die Helligkeit von 1 HEFNER-Kerze durch einen Umsatz von $14,4 \cdot 10^{16}$ Moleküle/sec oder $2,4 \cdot 10^{-7}$ Moleküle/sec hervorgerufen werden. Bezeichnet man diese maximal mögliche Lichtausbeute mit 100%, so errechnen sich aus den Versuchen die in Tabelle 18 wiedergegebenen Lichtausbeuten.

Es tritt also nur $1/200$ bis $1/500$ der theoretisch möglichen Lichtintensität wirklich auf. Die Einbuße an Licht hat verschiedene Ursachen:

1. Wiedervereinigung der Halogenatome zu Molekülen.
2. Ein Teil der Reaktionen (wahrscheinlich $\text{Na} + \text{J} = \text{NaJ}$) verläuft als Wandreaktionen und geht so für die Anregung verloren.
3. Vielleicht kann auch ein neu gebildetes NaJ seine Energie, etwa im Ultrarot, ausstrahlen.

Eine endgültige Aufklärung aller beobachteten Erscheinungen haben die zahlreichen bisher vorliegenden Versuche noch nicht gebracht. Auf Schwierigkeiten stößt vor allem die Deutung des Auftretens solcher Linien im Emissions-

¹ Vgl. S. 158.

spektrum, die zur Anregung einer sehr großen Energie bedürfen. So fanden H. FRÄNZ und H. KALLMANN,¹ daß Quecksilberdampf, den sie dem Gemisch $\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ zusetzten, zur Emission der Resonanzlinie $253,7 \mu\mu$ angeregt wird. Dazu sind aber 110000 cal/Mol nötig. Ebenso fanden BÉUTLER, BOGDANDY und POLANYI² eine Reihe von Natriumlinien im Chemilumineszenzlicht, deren Anregungsenergie bis zu etwa 112000 cal/Mol beträgt. Vielleicht muß man hier annehmen, daß die von chemischen Teilprozessen gelieferte Energie von einigen Atomen oder Molekülen in mehreren Einzelakten aufgenommen, also aufgehäuft wird.

Tabelle 18. Lichtausbeute

Reaktion	HK	Umsatz $\cdot 10^6 \text{ Mol/sec}$	Lichtausbeute in %
$\text{Na} + \text{J}_2$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,07	0,32
J_2	8	2,9	0,58
J_2	6	1,28	1,01
J_2	7	1,2	1,23
Cl_2	86	4,1	4,5
Cl_2	28	2,7	2,3
Cl_2	16	2,6	1,3
Cl_2	180	8,7	4,8
Cl_2	70	6,5	2,4
J_2	6	1,02	1,3
J_2	10,5	3,5	0,6

C. Chemilumineszenz bei der Oxydation von Silicon

Ungewöhnlich helle Lumineszenz erhielten H. KAUTSKY und ZOCHER³ bei der Oxydation gewisser fester Siliciumverbindungen, der Silicone. Das sind Gemische aus Verbindungen, die durch Oxydation aus dem farblosen Siloxen $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ hervorgehen.⁴ Dabei läuft die Farbe von farblos über Grün und Gelb nach Rot. Bei weiterer Oxydation entsteht das farblose Leukon und schließlich Kieselsäure. Alle diese Verbindungen sind fest und zeichnen sich durch eigenartigen morphologischen Aufbau aus: Ein bis zwei molekülschichtdicke Lamellen sind übereinandergelegt wie etwa zu einem Stoß vereinigte Papierblätter. Die dadurch außerordentlich vergrößerte Oberfläche dieser festen Stoffe begünstigt ihre schnelle Oxydation und gibt gleichzeitig eine Erklärung für die stark entwickelte Fähigkeit, Farbstoffe zu adsorbieren.

Die bei der Oxydation der Silicone auftretende helle Chemilumineszenz ist an die Gegenwart des dunkelroten Silicalhydroxyds $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_2$ gebunden. Sie tritt sowohl bei Behandlung mit gasförmigen Oxydationsmitteln wie Sauerstoff, Ozon, Chlor, Stickstoffdioxid usw. als auch mit flüssigen auf, wie saurer Kaliumpermanganatlösung, Salpetersäure, Chromsäure, Wasserstoffsperoxyd usw. Unter günstigen Bedingungen ist die leuchtende Fläche des reagierenden Gemisches so hell wie eine weiße Fläche, die von einer 32kerzigen Metallfaden-

¹ ZS. f. Phys. 34, 924 (1925).

² Naturw. 14, 164 (1926).

³ ZS. f. Phys. 9, 267 (1922); ZS. f. Elektrochem. 29, 308 (1923); Naturw. 11, 194 (1923); ZS. f. phys. Chem. 120, 230 (1926).

⁴ Vgl. z. B. KAUTSKY und THIELE, ZS. f. anorg. Chem. 144, 197 (1925). Dasselbst auch ältere Literatur.

lampe aus einer Entfernung von 1,5 m beleuchtet wird. Bei Siliconproben mit steigendem Gehalt an Silicalhydroxyd ändert sich die Farbe des Lumineszenzleuchtens von Grün über Gelb und Orange nach Dunkelrot. Bei rot leuchtenden Präparaten zeigt die spektrale Zerlegung des Lichtes eine Bande, die sich von Rot bis Gelbgrün erstreckt. Mit abnehmendem Gehalt an Silicalhydroxyd dehnt sich diese Bande nach dem kurzwelligen Ende bis Blaugrün aus.

Für die Deutung dieser Erscheinung ist die Beobachtung wichtig, daß das Silicalhydroxyd zur Fluoreszenz angeregt werden kann¹ und daß die Farbe dieses Fluoreszenzleuchtens dieselbe Abhängigkeit wie die Chemilumineszenz vom Gehalt des Silicalhydroxyds zeigt. Diese Übereinstimmung führte ZOCHER und KAUTSKY zu der Ansicht, daß bei der Chemilumineszenz das Licht von un-verbrauchtem Silicalhydroxyd emittiert wird: Durch Oxydation des Silicalhydroxyds entsteht zunächst ein Produkt, das noch die gesamte Reaktionsenergie enthält, diese dann aber auf ein benachbartes Silicalhydroxydteilchen überträgt, das dadurch zum Leuchten angeregt wird.

Während bei diesen Versuchen der Ausgangsstoff selbst leuchtet, gelingt es auch, fremde Substanzen durch die Oxydation der Silicone zur Lichtemission zu bringen. Diese Erscheinung wird besonders durch die schon erwähnte Eigenschaft der Silicone, Farbstoffe stark zu adsorbieren, ermöglicht, denn die Häufigkeit der Übertragung der bei der Oxydation frei werdenden Reaktionsenergie ist in Adsorptionsschichten besonders groß. Günstig wirkt auch der Umstand, daß die Silicone nur wenig gefärbt sind, das Leuchten daher durch Filterwirkung nicht wesentlich geschwächt wird. Als strahlungsfähige Stoffe wurden stark adsorbierbare (hauptsächlich basische) Farbstoffe gewählt. Besonders geeignet waren die Rhodaminfarbstoffe, so das gelbrot fluoreszierende Rhodamin B, das gelb fluoreszierende Rhodamin 6 G und das gelbgrün fluoreszierende Echtsäureeosin. Helles Licht gab auch das orangerot fluoreszierende Isochinolinrot. Bei diesen Versuchen wurde möglichst reines Siloxen verwandt, das allein, ohne Farbstoffzusatz mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung nur eine schwach grünliche Lumineszenz gab. Das Siloxen wurde mit einer Lösung des Farbstoffes, z. B. mit Rhodamin B rot gefärbt, und dann mit saurem Permanganat oxydiert. Dabei zeigt es eine sehr starke rote Lumineszenz. Das rote, gelb fluoreszierende Rhodamin 6 G und das ebenfalls rote, aber grün fluoreszierende Echtsäureeosin gaben ebenfalls eine der Fluoreszenzfarbe entsprechende Chemilumineszenz, also gelb bei Rhodamin 6 G, grün bei Echtsäureeosin. Damit ist zugleich bewiesen, daß die Farbe des emittierten Lichtes nicht durch Filterwirkung der Farbstoffe zustande kommt. Die vom Standpunkt der oben gegebenen Deutung der Chemilumineszenz zunächst befremdende Tatsache, daß das gelbrot fluoreszierende Isochinolinrot manchmal intensives grünes Leuchten mit oxydierendem Silicon² gibt, wird durch die Beobachtung erklärt, daß Isochinolinrot durch Salzsäure und Permanganat zu einer gelb gefärbten, grün fluoreszierenden Substanz oxydiert wird. Bei Gegenwart des stark reduzierenden Siloxens wird die Oxydation des Farbstoffes verhindert. Daher leuchtet mit Isochinolinrot gefärbtes, frisches Siloxen rot. Daß die Träger des Emissionsspektrums Farbstoffmoleküle sind, geht aus dem Vergleich der Spektren hervor: Fluoreszenz- und Chemilumineszenzspektren sind gleich.³

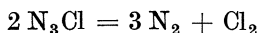
¹ Ohne gleichzeitige chemische Umsetzung. Untersucht bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo die Oxydationsgeschwindigkeit praktisch gleich Null ist.

² Meist mit altem Silicon.

³ H. KAUTSKY und O. NEITZKE, ZS. f. Phys. 31, 60 (1925).

D. Das Leuchten beim Zerfall von Chloracid

K. GLEU¹ untersuchte das Leuchten, mit dem die Zersetzung des Chloracids



verbunden ist, in einem Lumineszenzrohr aus Quarz (Abb. 68) von 16 mm Durchmesser und 35 cm Länge, das auf 400° erhitzt war. Das getrocknete Chloracid (über die Herstellung siehe die Originalarbeit) wird durch einen kapillaren Ansatz in das Quarzrohr eingeleitet. Eine zweite Kapillare ermöglicht den Zusatz anderer Gase vor dem Eintritt in das Quarzrohr. Die Einmündungsstelle der Gaszuleitung liegt knapp neben dem einen Ende des Quarzrohres, das hier durch eine plan geschliffene, aufgeschmolzene Quarzplatte verschlossen ist. Die Versuche wurden mit strömendem Gas angestellt. Das Leuchten tritt im Quarzrohr auf und kann durch passende Regulierung der Chloracidmenge in dem Raum zwischen Beginn des Ofens und Fensters festgehalten werden. Die Reaktionsprodukte und eventuell unzersetztes Chloracid werden in ein auf 900° erhitztes Porzellanrohr zur Zerstörung der letzten Reste des sehr explosiven Gases weitergeleitet und gelangen dann in ein mit flüssiger Luft gekühltes Ausfriergefäß, in dem das entstandene Chlor dem Gasgemisch entzogen wird. Der Stickstoff wird durch eine Ölpumpe abgesaugt. Der Gasdruck beträgt etwa 2 mm Quecksilber.

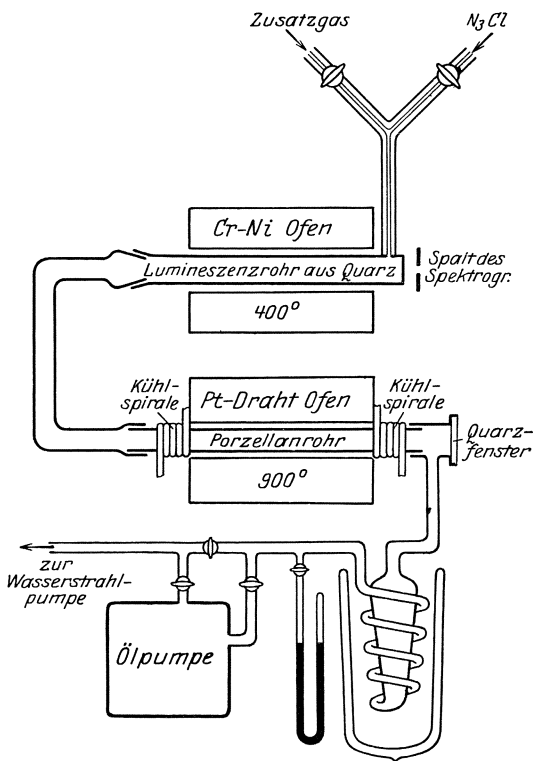


Abb. 68. Anordnung zur Untersuchung der Lumineszenz beim Zerfall von Chloracid

Bei einer Temperatur des Quarzrohres von 200 bis 250° mit wenig Chloracid beobachtet man kein Leuchten. Bei größeren Mengen tritt plötzlich Zündung mit Zurückschlagen bis an die Kapillare und gleichzeitiges Wiedererlöschen ein. Von etwa 300° an beobachtet man gleichmäßige, schon bei ganz geringen Chloracidmengen einsetzende Lumineszenz. Die wirkliche Temperatur des Gasraumes wurde nicht besonders bestimmt. Da die Lumineszenz im wesentlichen zwischen Beginn des Ofens und Fensters, also außerhalb des Ofens auftritt, kommt eine Erwärmung des Gases durch den Ofen nur wenig in Betracht. Die Temperaturerhöhung dürfte bei der meist angewandten Strömungsgeschwindigkeit 200° nicht überschritten haben.

¹ ZS. f. Phys. 38, 176 (1926).

Das Spektrum des Zerfalls von Chloracid zeigt zwei starke Bandengruppen im Rot, eine schwache im Gelb und eine andere, ebenfalls schwache im langwelligen Rot. Ausgemessen wurden die beiden intensiven roten Gruppen bei 666,8 und 628,3 $\mu\mu$ (langwellige Kanten). Der Träger ist wahrscheinlich ein N_xCl_y -Molekül. Im Ultraviolett beobachtet man ein sehr intensives kontinuierliches Spektrum von etwa 318 $\mu\mu$ ab bis ins äußerste vom Quarzglas durchgelassene Ultraviolett. Daß dieses Spektrum bis ins Absorptionsgebiet des Quarzes hineinreicht, geht auch daraus hervor, daß Quarz zu starker blauer bis violetter Fluoreszenz angeregt wird. Dieses kontinuierliche ultraviolette Spektrum ist mit dem von v. ANGERER entdeckten Spektrum des Chlors identisch. Eine Deutung des Zustandekommens dieses Spektrums würde auch die Aufklärung des Mechanismus des Chloracidzerfalls fördern. Doch sind die Bedingungen für das Auftreten trotz aller darauf gerichteten Bemühungen unbekannt.

Zusätze indifferenten Fremdgase wie Stickstoff, Sauerstoff, Luft, Chlor und trockener Chlorwasserstoff schwächen das Zerfallsleuchten, ohne die Farbe zu ändern, dagegen läßt z. B. Stickoxydul das vorher rötliche Leuchten tief dunkelrot erscheinen. Bei Stickstoffdioxydzusatz wird das Leuchten gelb, Bromzusatz gibt dunkelrotes Leuchten mit deutlichem violetten Einschlag. Kohlenwasserstoffe ändern die Farbe in weißlich-violett (dabei treten die sogenannten Cyanbanden auf), Kohlendioxyd in rötlich-violett (die Cyanbanden fehlen). Am auffallendsten und genauer untersucht sind die Farbänderungen bei Zusatz von Wasserstoff oder Stickstoffwasserstoffsäure. Das dabei emittierte Spektrum ist in beiden Fällen gleich (nur fehlen die bei Zugabe von Wasserstoff als Verunreinigung auftretenden Cyanbanden beim Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure praktisch ganz). In der hellweißen, leuchtenden Zone tritt hauptsächlich die Reaktion $N_3Cl + HN_3 = HCl + 3 N_2$ ein, außerdem bildet sich etwas Ammoniumchlorid, Stickstoffwasserstoffsäure allein zerfällt in dem Lumineszenzrohr kaum. Das Spektrum des Zerfallsleuchtens von N_3Cl bei N_3H -Zusatz zeigt im sichtbaren Gebiet die von EDER¹ in der Ammoniak-Sauerstoffgebläseflamme entdeckte α -Bande des Ammoniakpektrums. Ebenso tritt im Ultraviolett eine Ammoniakbande (Schwerpunkt bei 336 und 337 $\mu\mu$) auf. Bisher unbekannt Bands, die aber wahrscheinlich Ammoniakmoleküle als Träger haben, liegen bei 374,2 und 315,2 $\mu\mu$. Überdies tritt bei 302,2 und 305,0 $\mu\mu$ noch eine Bande auf, die zum Teil durch die Linien der Wasserdampfbande bei 306,4 $\mu\mu$ überdeckt ist. Das kontinuierliche Chlorspektrum ist auch vorhanden, aber schwächer als beim reinen Chloracidzerfallsleuchten. Sicher treten also auf Spektren der Träger NH_3 , Cl_2 , H_2O (bzw. OH). Zur Deutung des Mechanismus reichen die bisherigen Beobachtungen nicht aus.

E. Chemilumineszenzen mit aktivem Wasserstoff

K. F. BONHOEFFER² hat den schon früher von R. W. WOOD beschriebenen aktiven Wasserstoff untersucht und sichergestellt, daß er aus Wasserstoffatomen besteht. Die lange Lebensdauer des aktiven Wasserstoffes — es gelang, ihn auf größere Strecken durch eine Apparatur zu pumpen, ohne daß er seine Wirksam-

¹ EDER und VALENTA, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904, S. 32.

² K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Elektrochem. 31, 521 (1925); ZS. f. phys. Chem. 116, 391 (1925).

keit verliert — ist nach der BORN-FRANCKschen Dreierstoßhypothese verständlich. Die durch elektrische Ladungen in Wasserstoffgas gebildeten H-Atome können sich nur dann vereinigen, wenn im Augenblick des Zusammentreffens zweier Atome gleichzeitig ein drittes Atom oder Molekül vorhanden ist, das die Reaktionsenergie abführt. Da die Dissoziationswärme des Wasserstoffes beträchtlich ist — 103000 cal — ist sie hinreichend, eine größere Anzahl verschiedener Substanzen bei einem solchen Dreierstoß zum Leuchten anzuregen. Über die Einzelheiten unterrichtet Tabelle 19. Das Auftreten der Quecksilberlinie $253,7 \mu\mu$ ist zunächst unverständlich, da die zur Anregung dieser Linie notwendige Energie um etwa 8000 bis 9000 cal größer ist als die beim Dreierstoß verfügbare Energie. Wahrscheinlich muß man zur Deutung eine Aufnahme der Energie in mehreren Einzelprozessen, also eine Anhäufung der Anregungsenergie, annehmen.

$\text{Na}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2\text{gas}}$ = $\text{NaBr}_{\text{fest}}$	Na ?	589 } Haupt- 330,3 } serie 616 } II. Ne- Banden- bense- spektrum serie ausgemessen zwischen 370,5 und 467,5	100 0,015 — sehr gering (5)	(5) (5) (5) (5)	48,3 86 94,5	nach (7) wie bei Na + $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$
$\text{Na}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{J}_{2\text{gas}}$ = NaJ_{fest}	Na	589 } begleitet v. kontin. Höfen 330,3 } Hauptserie	— (3) (5) (7)	(5) (7)	48,3	nach (7) wie bei Na + + $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$
$\text{Li}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{J}_{2\text{gas}}$ = LiJ_{fest}	Li	670,8 Hauptser. daneben an- scheinend kontin. Spekttr.	— gering	(3)	86	nach (3) vielleicht auch wie bei Li + $\frac{1}{2} \text{J}_2$
$\text{K}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{J}_{2\text{gas}}$ = KJ_{fest}	K ?	766,5/76,9 } 440/4/444,8 } 345 } außerdem kontin. Band von 440 bis 320, breites Max. bei 410	— — — gering	— — — gering	37 70 82,5	nach (7) wie bei Na + + $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$ nach (3) $\text{Li} + \text{J}_2 = (\text{LiJ}_2)^*$ $(\text{LiJ}_2)^* + \text{Li} = 2 \text{LiJ}$ anregend wirken $(\text{LiJ}_2)^* + \text{Li} = (\text{LiJ})^* +$ + $(\text{LiJ})^*$ oder $(\text{LiJ}_2)^* + \text{Li} = (\text{LiJ})^*$ + LiJ oder $(\text{LiJ}_2)^* + \text{Li} = (\text{Li}_2\text{J}_2)^*$

Leuchtreaktion	Lichtemission				Reaktionsschema	Autor
	Träger	Wellenlänge in $\mu\mu$	Relative Intensität	Anregungsenergie in Cal, vom Normal- zustand gerechnet		
$\text{Rb}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{J}_{2\text{gas}}$ = RbJ	Rb	780/789 421 335 Haupt- serie außerdem kontin. Band	— — — gering	36 67,5 85	nach (3) wie bei $\text{Li} + \frac{1}{2} \text{J}_2$	
$\text{N}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2\text{gas}}$ = $\text{NaCl}_{\text{fest}}$ mit Hg-Zusatz	außer den Na Linien Hg	253,7	etwas geringer als Na 589	112	?	(4)
$\text{Hg}_{\text{gas}} + \text{Cl}_{2\text{gas}}$ = $\text{HgCl}_{2\text{fest}}$?	grünes Leucht., kontin. Band zwischen 595 und 300	—	—	?	(1) und (4)
$\text{Hg}_{\text{gas}} + \text{Br}_{2\text{gas}}$ = $\text{HgBr}_{2\text{fest}}$?	gelbes Leucht., kontin. Band von 670 bis 435	Max. bei 590	—	?	(4)
$\text{Hg}_{\text{gas}} + \text{J}_{2\text{gas}}$ = $\text{HgJ}_{2\text{fest}}$		rötl. orange Leuchten, kontin. Band von 735 bis 480	Max. bei 620	—	?	(4)

Leuchtreaktion	Lichtemission				Reaktionsschema	Autor
	Träger	Wellenlänge in $\mu\mu$	Relative Intensität	Anregungsenergie in Cal, vom Normal- zustand gerechnet		
$\text{Nag}_{\text{gas}} + \text{HCl}$ = $\text{NaCl}_{\text{fest}} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	Na	589	—	48,3	nach (2) $\text{Na} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}$ $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$ anregend wirkt $\text{H} + \text{H} + \text{Na} = \text{H}_2 +$ $+ (\text{Na})'$ oder $\text{H} + \text{Na} + \text{Na} =$ $= \text{HNa} + (\text{Na})'$	(2)
$\text{Nag}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{CdCl}_{2\text{gas}}$ = $\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{Cd}$	Na	589	—	48,3	nach (2) ähnlich wie bei $\text{Na} +$ $+ \frac{1}{2} \text{HgCl}_2$	(2)
$\text{Nag}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{HgJ}_2$ = $\text{NaJ} + \frac{1}{2} \text{Hg}$	Na	589	—	48,3	ähnlich wie bei $\text{Na} +$ $+ \frac{1}{2} \text{HgCl}_2$	(2)
$\text{Nag}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{HgJ}_2$ = $\text{NaJ} + \frac{1}{2} \text{Hg}$	Na	589	—	48,3	ähnlich wie bei $\text{Na} +$ $+ \frac{1}{2} \text{HgCl}_2$	(2)
$3 \text{Nag}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{PCl}_3$ = $3 \text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{P}$	Na	589	—	48,3	—	(2)
$\text{Nag}_{\text{gas}} + \frac{1}{2} \text{Hg}(\text{CN})_2$ = $\text{NaCN} + \text{Hg}$	Na	589	—	48,3	ähnlich wie bei $\text{Na} +$ $+ \frac{1}{2} \text{HgCl}_2$	(2)

$\text{Hg NH}_2\text{OHgJ}$ (Jodid der MILLONschen Base) = Hg + $\frac{1}{2}\text{N}_2$ + H_2O + + HJ	<p>Hg</p> <p>HgJ</p>	<p>404,7 435,9 546,1 253,7</p> <p>Banden bei 450 und 344, weitere im Ultraviolett</p>	<p>sehr schwach</p> <p>stark</p> <p>sehr schwach</p>	<p>112</p> <p>—</p> <p>—</p>	<p>unbekannt</p>	<p>A. PETRIKALN, ZS. für Phys. 25, 292 (1924) 32, 569 (1925)</p>
$\text{Hg (CNO)}_2 = \text{Hg} +$ + $2\text{CO} + \text{N}_2$	<p>Hg</p> <p>?</p>	<p>„Cyanbanden“</p> <p>253,7 546,1 435,8 404,7 334,1 289,4 275,3 366,3 365,5 365,0 313,2 312,6 296,7 302,6 302,3 302,2 265,4 265,2 280,5 280,4 280,3 335,5 285,2</p>	<p>sehr stark</p> <p>stark</p> <p>sehr schwach schwach</p> <p>sehr schwach</p> <p>sehr schwach</p> <p>sehr schwach</p> <p>geringe Spur</p>	<p>112</p>	<p>unbekannt</p>	<p>A. PETRIKALN, ZS. für Phys. 37, 610, 1926</p>

Leuchtreaktion	Lichtemission				Reaktionsschema	Autor
	Träger	Wellenlänge in $\mu\mu$	Relative Intensität	Anregungsenergie in Cal, vom Normal- zustand gerechnet		
$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 = \text{Ca} + 3\text{N}_2$	Ca	? 657,3 422,7 (Reso- banzl.) 671,8 445,6 444,5 443,6 443,5 442,5 460,8		65	unbekannt	A. PETRIKALN, ZS. für Phys. 37, 610, (1926)
	Sr (Verunr.) ?	4 Linien um 430 Bandenspek- trum; d. kürze- sten Wellenl. hab. d. inten- siven Oxyd- banden bei 554,3 und 551,7	äußerst schwach			

$\text{Sr}(\text{N}_3)_2 = \text{Sr} + 3 \text{N}_2$	Sr	460,8 496,2 487,6 487,3 483,2 481,3 477,8 474,3 472,4 553,6 Bandenspek- trum ähnlich wie das Flam- menspekt. im BUNSEN- brenner, die kürz. Wellenl. hab. d. intens. Banden bei 605,9 und 603,1	58	unbekannt	A. PETRIKALN, ZS. für Phys. 37, 610 (1926)
Zersetzung des basi- schen Zinkacids	Zn	481,1 472,2 468,0 334,5 330,3 328,2	56	unbekannt	A. PETRIKALN, ZS. für Phys. 37, 610 (1926)
$2 \text{O}_3 = 3 \text{O}_2$	O_3 $\text{N}_x \text{O}_y$	Banden zwischen 608 und 232 Banden zwischen 672 und 513	85	unbekannt	STUCHTEY, ZS. f. wiss. Phot. 19, 161 (1920)

Leuchtreaktion	Lichtemission				Reaktionsschema	Autor
	Träger	Wellenlänge in $\mu\mu$	Relative Intensität	Anregungsenergie in Cal, vom Normal- zustand gerechnet		
$2 N_3 Cl = 3 N_2 + Cl_2$	$? N_x Cl_y$	Bandensystem im Rot von 4 Banden- gruppen. Rote Kante der bei- den mittleren starken Banden gruppen bei 666,8 und 628,3 kontinuier- liches Spek- trum. Zwei Max. bei 306 und 257	stark		unbekannt	GLEU, ZS. f. Phys. 38, 176 (1926)
	Cl_2					
Dieselbe Reaktion bei NH_3 oder H_2 - Zusatz:	NH_3	α -Bande, im U. V. Banden mit Max. bei 336 und 337 Banden bei 374,2 u. 375,2 kont. Spek- trum wie oben Banden bei 306,4 u. 281,1 3. posit. Gruppe des N_2	stark		unbekannt	GLEU, ZS. f. Phys. 38, 176 (1926)
	$NH_3 (?)$		stark			
	Cl_2		stark			
	OH		stark			
	NO		schwach			

Oxydation von Silikahydroxyd mit O_2 , O_3 , Cl_2 , NO_2 , saurer $KMnO_4$ -Lösung, Chromsäure, H_2O_2	Silikalhydroxyd	Bande von rot bis gelbgrün (etwa 668 bis 502) bei wenig Silikahydroxyd bis blau-grün	Max bei 587	—	Sil. + O_2 = (prim. Oxydationsprod.)* (prim. Oxydationsprodukt)* + Sil. = Oxydationsprodukt + (Sil.)	H. KAUTSKY und ZOCHER, ZS. f. Phys. 9, 267 (1922); ZS. f. Elektrochem. 29, 308 (1923); Naturw. 11, 194 (1923); ZS. f. phys. Chem. 120, 230 (1926)
Oxydation von Siloxen bei Gegenwart von Farbstoffen a) Rhodamin B b) Rhodamin 6G c) Echtsäureosin d) Isochinolinrot	Rhodam. B Rhod. 6 G Echt-säureosin Isochinolinrot	rote Bande gelbe Bande grüne Bande rote Bande (bei frischem Siloxen) grüne Bande (bei teilw. oxydiertem Siloxen)	Max. bei 612 Max. bei 590	— — — —	ähnlich wie bei der Oxydation von Silikalhydroxyd	H. KAUTSKY und O. NEITZKE, ZS. für Phys. 31, 60, 1925 H. KAUTSKY, ZS. für phys. Chem. 120, 230 (1926)

Leuchtreaktion	Lichtemission				Reaktionsschema	Autor
	Träger	Wellenlänge in $\mu\mu$	Relative Intensität	Anregungsenergie in Cal, vom Normal- zustand gerechnet		
Anregungen bei Anwesenheit von aktivem Wasserstoff Zugabe von						
a) Na	Na	589		48,3	$H + H = (H_2)'$ $(H_2)' + Na = H_2 + Na'$ usw.; daneben bestehen aber auch andere Möglichkeiten. Vgl. dazu z. Beispiel K. F. BONHOEFFER, Ergebn. d. exakten Naturw. Bd 6, S. 222 (1927)	BONHOEFFER, ZS. für phys. Chem. 116, 391 (1925) ZS. f. Elektrochem. 31, 521 (1925)
b) Rb	?	blaues Leuchten kontin. Spekt. von Grün bis ins Ultraviolett				
c) Rb	?	253, 7				
d) Hg	Hg	(nur gemeinsam mit den folgenden HgH-Banden) Banden bei 451,9 439,5 421,9 401,7 372,8 350,0 327,4	Max im Blau	112		
e) Anthracen	HgH (?)	Fluoreszenzspektrum hellgrünes Phosphoreszenzlicht fluoresziert grün od. blau				
f) ZnS-Phosphor	Anthracen					
g) geschmolzener Quarz						

Photographische Chemikalienkunde

Von

Josef Daimer, Wien

Einleitung

Die vorliegende Chemikalienkunde ist in erster Linie für alle jene bestimmt, welche die in der Photographie verwendeten Chemikalien erzeugen, vertreiben oder verbrauchen. Dem Chemiker soll nachstehende Zusammenstellung das zeitraubende Nachschlagen der Spezialliteratur ersparen, bzw. erleichtern. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde eine ziemlich knappe Darstellungsweise gewählt; die beigefügten Literaturangaben sollen das Gesagte ergänzen und vertiefen. Chemikalien, die nur sehr selten oder in heute nicht mehr gebräuchlichen Verfahren Verwendung finden, wurden nicht beschrieben. Es ist klar, daß eine Arbeit, wie die vorliegende, niemals ein abgeschlossenes Ganzes sein kann.

Acetol dient zum Vorpräparieren von Glasplatten für das Bromsilber-Kollodiumemulsionsverfahren. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 2, 2, 3. Aufl., S. 297.

Aceton, Acetonum, Dimethylketon, Essiggeist, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Handelsorten: Chem. rein, 98 bis 100% ig, doppelt gereinigt; technisch rein 90 bis 92% ig. Farblose, mit Wasser, Alkohol und Äther beliebig mischbare, eigenartig riechende, brennbare, bei 56° C siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,792. Lösungsmittel für Fette, Harze, Nitrocellulose, Acetylcellulose, Leukofarbstoffe u. a. m.

Verwendung: Als Zusatz zu Entwicklern mit Phenolcharakter an Stelle der Alkalien, ohne selbst alkalische Eigenschaft zu besitzen. In Entwicklern mit Aceton muß Natriumsulfit enthalten sein; solche Entwickler sind für Filme nicht brauchbar. Zusatz von Aceton zu Chrombädern für den Pigmentdruck an Stelle von Alkohol bewirkt rasches Trocknen der Papiere, sogenannte Schnellensibilisierung. Z. B.: Zu 6 Teilen Ammoniumbichromat, in 100 Teilen Wasser gelöst, werden 150 Teile Aceton hinzugefügt. Pigment- und Öl Druckpapiere werden zwecks raschen Trocknens mit dieser Lösung bestrichen (J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 117). Mit Aceton versetztes Kollodium trocknet matt auf.

Erkennung: In den meisten Fällen dürften Geruch und Siedepunkt ein hinreichendes Erkennungsmittel sein.

Literatur: SEELIGMANN-ZIEKE, Hdb. d. Lack- u. Firnisindustrie, 3. Aufl., 1923.

Acetonbisulfit ist Aceton-Natriumbisulfit, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Entsteht durch Schütteln von Aceton mit Natriumbisulfitlösung. Weiße, in Wasser sehr leicht lösl. kleine Kristalle, die seinerzeit oft in Entwicklern an Stelle des Natriumsulfits verwendet wurden. Infolge der bedeutend größeren Löslich-

keit des Acetonsulfits eignet es sich zur Herstellung sehr konz. Entwickler. Es ist viel teurer als Natriumsulfit. Aufbewahrung in geschlossenen Gefäßen.

Acetylcellulose. Acetylcellulose dient zur Herstellung des Acetylfilms (Cellitfilms), der hauptsächlich aus Pentaacetylcellulose $C_{12}H_{15}O_5(CH_3COO)_5$ besteht. Statt des Camphers wird Triphenylphosphat oder Hexachloräthan zugesetzt. Acetylcellulose ist in Aceton, Methylacetat und Methylformiat löslich.

Acidum aceticum, siehe Essigsäure.

Acidum aceticum glaciale, siehe Eisessig.

Acidum chromicum, siehe Chromsäure.

Acidum citricum, siehe Citronensäure.

Acidum formicicum, siehe Ameisensäure.

Acidum gallicum, siehe Gallussäure.

Acidum hydrochloricum, siehe Salzsäure.

Acidum lacticum, siehe Milchsäure.

Acidum muriaticum, siehe Salzsäure.

Acidum nitricum, siehe Salpetersäure.

Acidum oxalicum, siehe Oxalsäure.

Acidum phosphoricum, siehe Phosphorsäure.

Acidum sulfuricum, siehe Schwefelsäure.

Acidum tannicum, siehe Gerbsäure.

Acidum tartaricum, siehe Weinsäure.

Acridinfarben, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Aerol, siehe Entwickler (Amidol).

Actinol, siehe Entwickler (Paraamidophenol).

Adilol, siehe Metol unter Entwickler.

Adurol, siehe Entwickler.

Agar-Agar, chinesische Gelatine, vegetabilische Gelatine, frz. Mousse de Ceylon, engl. Ceylon Moss, gewonnen aus ostindischen, kalifornischen und mexikanischen Meeresalgen durch Auskochen. Im Handel in drei Qualitäten: in Blöcken farblosen oder gelblichen Schnitzeln oder Fäden. Es liefert nach längerem Kochen mit Wasser eine schnell erstarrende Gallerte.

Verwendung: Zum Vorpräparieren phot. Papiere. Es hat sich als Gelatineersatz in den Emulsionsverfahren bisher nicht bewährt.

Agenol, siehe Metol unter Entwickler.

Akaroidharz, Erdschellack, lat. Resina Acaroidis, frz. Gomme acaroides, engl. Grasstree gum. Australische Harzart, gelb und rot vorkommend. Letztere Art ist braunrot bis rot und glänzend, riecht benzoeartig und schmeckt zimmtähnlich. Im Gegensatz zu Drachenblutharz ist es schwer in Äther lösl. Lösl. in Alkohol und Aceton, unlösl. in Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Verwendung: Als Zusatz zum Pigmentpapier für Ätzzwecke, um ein schnelles Ätzen zu ermöglichen.

Alaun, lat. Alumen, frz. Alun, engl. Alum. Alaune sind gut kristallisierende Doppelsalze der Sulfate des Aluminiums, Eisens, Chroms, Mangans u. a. Metalle mit den Sulfaten des Kaliums, Natriums, Ammoniums usw.

A) Kaliumalaun, Aluminiumkaliumsulfat, meist Alaun schlechtweg genannt, lat. Alumen calcium, frz. Alun de potasse, engl. Alum of potash. $K \cdot Al(SO_4)_2 + 12 H_2O$. Mol.-Gew. 474. Als Handelsware in großen oktaëdrischen Kristallstücken und — zwecks leichterer Löslichkeit — in Form von Kristallmehl. Bei $15^\circ C$ löst sich ein Teil in 10,5 Teilen Wasser, in heißem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend größer. Er ist auch in Glycerin lösl., unlösl. in Alkohol und Äther. Alaun hat süß-sauren Geschmack, wirkt zusammenziehend, die Lösung reagiert sauer. Er verwittert an der Luft, wobei sich die Kristalle mit einem weißen Mehl überziehen.

Alaun ist meist in genügender Reinheit im Handel; für phot. Zwecke ist ein eisenfreies Produkt nötig. Entsteht in einer Alaunlösung auf Zusatz chemisch reiner Salzsäure und einiger Tropfen gelber Blutlaugensalzlösung ein blauer Niederschlag, liegt Verunreinigung mit viel Eisen vor; tritt nur eine geringe Blaufärbung auf, kann der Alaun als genügend rein gelten. Alaun muß sich in Wasser klar lösen.

Nachweis: Etwas Alaun wird in einem Probierglase in Wasser gelöst, diese Lösung auf vier Probiergläser verteilt und mit folgenden Reagentien versetzt: Ammoniak gibt ebenso wie Natronlauge einen weißen, gallertigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, doch löst sich dieser im Überschuß des Fällungsmittels auf. Überchlorsäure fällt einen weißen, kristallinen Niederschlag, der die Anwesenheit von Kalium bestätigt, Bariumchlorid und Salzsäure fällen weißes Bariumsulfat, wodurch der schwefelsaure Charakter des Alauns nachgewiesen erscheint.

Verwendung: Alaune und andere Tonerdesalze wirken gerbend auf Gelatine, d. h. den Schmelzpunkt derselben erhöhend (A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, EDERS Jahrb. f. Phot., 1908, S. 502). Daher wird Alaun als Gerbmittel für Negative, Gelatinesilberbilder, Pigmentdrucke usw. verwendet. Die Gerbung von Gelatineschichten, welche mit Alaun behandelt wurden, kommt erst nach dem Trocknen derselben voll zur Geltung. Alaunlösungen dienen auch zum sogenannten Entchromen von Gummidrucken, das nichts anderes als das Entfernen des durch die Belichtung entstandenen gelbbraunen chromsäurehaltigen Chromoxyds ist. Alaun wirkt auch antiseptisch.

B) Ammoniakalaun, $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$. Aussehen und Eigenschaften ähnlich wie Kaliumalaun. 1 Teil lösl. in 8 Teilen kaltem Wasser.

Verwendung: Wird bisweilen an Stelle des Kaliumalauns als Gerbungsmittel verwendet.

C) Chromalaun, Kaliumchromalaun, Kaliumchromsulfat, lat. Alumen chromicum, frz. Alun de chrome, engl. Chrome alum, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 999. Dunkelviolette oktaedrische Kristalle, die sich in Wasser von 15°C im Verhältnis 1 : 7 lösen und kaum mit anderen Chemikalien zu verwechseln sind. Die kalte, violette Lösung wird bei 78°C grün, indem sie sich in Chromsulfat und Kaliumsulfat spaltet; nach längerem Stehen wird sie wieder violett.

Chromalaun ist im Handel meist genügend rein erhältlich und verändert sich an der Luft nicht. Er wirkt noch stärker gerbend als Kaliumalaun. Nach C. BURTON erhöht ein Chromalaungehalt von 1% des Gelatinegewichtes den Schmelzpunkt der Gelatine um 7°C , das Maximum wird bei 3,5% Chromalaun erreicht. Noch besser als der gewöhnliche

Tabelle 1. Volumgewicht und Chromalaungehalt von Lösungen von Chromalaun bei 15°C (nach GERLACH)

Violette Modifikation		Grüne Modifikation	
Volumgewicht	Gehalt an Chromalaun %	Volumgewicht	Gehalt an Chromalaun %
1,050	5,68	1,0275	2,84
1,103	11,36	1,0550	5,68
1,160	17,03	1,0836	8,52
1,225	22,71		
1,295	28,39		
1,371	34,07		
1,453	39,74		
1,541	45,42		
1,635	51,10		

Chromalaun gerbt basischer Chromalaun. Dieser wird nach R. NAMIAS, EDERS Jahrb. f. Phot. 1903, S. 430; 1904, S. 535; 1905, S. 415, sowie Phot.

Korr. 1902, S. 446, folgendermaßen hergestellt: Eine 20%ige Chromalaunlösung wird mit Ammoniak neutralisiert und noch ein geringer Ammoniaküberschuß zugefügt, wobei sich ein schwacher Niederschlag von Chromoxydhydrat bildet. Beim Kochen löst sich dieser auf und die früher saure Lösung wird basisch.

Prüfung: Chromalaun kann durch Schwefelsäure, Kaliumchlorid, Kaliumsilikat und durch Metalle verunreinigt sein. Freie Schwefelsäure gibt sich dadurch zu erkennen, daß auf Zusatz eines Tropfens Sodalösung zu einer flüssigen Probe eine entstandene Trübung verschwindet. Etwa vorhandene freie Schwefelsäure ist entweder durch Neutralisieren der 5%igen Chromalaunlösung mit Ammoniak und nachheriges Filtrieren oder durch Waschen des gepulverten Alauns mit Alkohol entfernbare. Kaliumchlorid wird durch eine auf Zugabe von Silbernitratlösung entstehende Trübung oder Fällung nachgewiesen. Um auf Kaliumsilikat zu prüfen, verdampft man etwa 100 ccm Lösung bei Gegenwart von Salzsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand; dieser wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und darf keinen flockigen oder grieseligen weißen Rückstand (aus Kieselsäure bestehend) hinterlassen. Schwermetalle müssen durch eine chemische Analyse nachgewiesen werden.

Literatur: Über das Gerben von Gelatine durch Chromsalze: LÜPPO-CRAMER, Kolloidchemie und Photographie, Dresden, 1908, S. 121. — A. u. L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, ZS. f. wiss. Phot. 1904, S. 16. — EDERS Jahrb. f. Phot. 1906, S. 184 und 538; 1908, S. 502; 1911, S. 500; Phot. Wochenbl. 1910, S. 409. — K. FRANK, EDERS Jahrb. f. Phot. 1911, S. 499. — TH. MANLY, EDERS Jahrb. f. Phot. 1912, S. 98.

Verwendung: Zur Gerbung des Leimes für die Barytage phot. Barytpapiere. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 148. Für gehärtete (gegerbte) Gelatineuntergüsse. Zusatz zu Gelatinelösungen für die Vorpräparation von Pigmentübertragungspapieren und Gummidruckpapieren. Gelatine- und Chromalaunlösung müssen beim Mischen gleiche Temperatur haben, sonst gerinnt während oder kurz nach der Zugabe der Chromalaunlösung die Gelatine und läßt sich nicht mehr streichen. Chromalaun wird auch bei der Trockenplatten-Film- und Entwicklungspapierherstellung den gußfertigen Emulsionen als Härtungsmittel zugesetzt. Auch Fixierbäder werden zur Gerbung der Negative und Positive mit Chromalaun versetzt.

H. SCHMIDT empfiehlt in Phot. Ind. 1915, S. 332, Chromalaun nicht heiß zu lösen, da er hiedurch bedeutend an Härtungsvermögen verliert.

D) Eisenammoniumalaun, Ammoniumeisenalaun, Ammoniumferrisulfat, Eisenoxydammonsulfat, Ferriammonsulfat, lat. Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum, Alumen ferricum ammoniacale, Ferriammonium sulfuricum, frz. Sulfate de fer ammoniacal, engl. Sulphate of iron and ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 964. Große, blaßviolette, oktaedrische Kristalle, leicht lösl. in Wasser. Die Kristalle sollen vor dem Lösen mit etwas Wasser abgespült werden. Die Lösung ist braun.

Verwendung: Zur Herstellung der Ferrioxalatlösung für den Platindruck und zu Blautonbädern für Entwicklungspapiere und Diapositive. Bestandteil der Verstärkerlösungen für Pigmentdiapositive (J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 203).

Albertol. Kunstharz, das durch geeignete Zusätze, z. B. Bichromate, lichtempfindlich gemacht werden kann und für Reproduktionsverfahren, z. B. Photozinkotypie, Verwendung findet.

Literatur: Vgl. E. FOUROBERT, Kunststoffe Bd. 13, Nr. 11 u. 12 und J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 529. Phot. Korr. 1916, S. 216. (Im Kriege als Ersatz für Mastix verwendet.)

Alborit, Gallensäure(Cholsäure)-Präparat der Firma C. H. BOEHRINGER

SOHN, Niederingelheim a. Rh. Es dient zur Herabsetzung der Oberflächenspannung und zur Vermeidung von Auftragsfehlern (Streifen, Kometen) bei Gelatineemulsionen. Vgl. D. R. P. 383621 (1922) und D. R. P. 404209 (1922).

Albumin, Eiweiß. Eiweißstoffe enthalten Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor; sie besitzen eine sehr verwickelte, noch nicht ganz aufgeklärte chemische Zusammensetzung. Man unterscheidet tierisches und pflanzliches Albumin. Ersteres ist enthalten in den Eiern (Eieralbumin), im Blut (Blutalbumin), in der Milch (Casein), letzteres in den Pflanzensamen, z. B. im Weizen.

A) Tierisches Eiweiß: 1. Hühnereiweiß, Eieralbumin. wird aus dem Eiklar hergestellt, 250 Eier liefern ein Kilogramm Eieralbumin, das blätterig, gelblich, geruchlos und in Wasser ziemlich klar lösl. ist. Beim Erwärmen der Lösung über 70° C trübt es sich unter Ausscheidung von unlös. Eiweiß. Alkohol fällt Eiweiß aus seiner wässrigen Lösung aus, die Fällung ist wasserlös. Auf Zusatz von Mineralsäuren gerinnt das Eiweiß. Silbernitratlösung fällt Eiweiß als Silberalbuminat, das in Wasser unlös. und lichtempfindlich ist.

Anwendung: Silberalbuminat ist im wesentlichen die lichtempfindliche Substanz der Albuminpapiere. Gemische von Eiweiß und doppeltschwefelsauren Salzen dienen als lichtempfindliche Schichten in der Photozinkographie. Für Albuminpapiere soll tunlichst frisches Albumin verwendet werden, für letzteres genügt auch das feste Handelsprodukt, allerdings wäre frisches Eiweiß besser. Nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 32 und Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 203 enthält ein Ei etwa 25 g Eiweiß und 17 g Dotter. In trockenem Zustande wiegt dieses Eiweiß 3 bis 4 g. In Vogeleiern sind etwa 12% trockenes Eiweiß enthalten. Zur Herstellung einer Lösung aus festem käuflichem Eiweiß, die einer Lösung aus frischem Hühnereiweiß gleichkommen soll, ist ein Teil feste Ware in 6 bis 8 Gewichtsteilen Wasser aufzulösen. Eiweiß wird auch bei Lichtpauseverfahren mittels Einstaubens auf Chromalbumin verwendet (J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 445). Derselbe Autor weist a. a. O. S. 198 auch auf die Verwendung von Albumin zum Vorpräparieren von Glasplatten zwecks guten Haftens der Pigmentschicht bei Übertragung von Pigmentbildern auf Glas hin. R. RENGGER-PATZSCH rühmt in EDERS Jahrb. für Phot., 1904, S. 532, die größere Widerstandsfähigkeit und reichere Tonabstufung von Eiweißchromatschichten im Gummidruckverfahren. E. GOLDBERG empfiehlt eine Vorpräparation der Unterlagsplatten beim Gießen von Gelatinefarbkeilen zwecks leichten Abhebens des Keiles von der Unterlage mit Albumin (E. GOLDBERG, Aufbau des phot. Bildes, 2. Aufl., 1925, Anhang).

Retuschierfarben werden oft zwecks leichteren Haftens der Farbe mit Eiweiß vermengt.

B) Blutalbumin ist für phot. Zwecke nicht zu verwenden, außer es werden die darin enthaltenen Farbstoffe durch Extrahieren mit Alkohol oder Aceton entfernt, wobei das Albumin gefällt wird.

C) Casein, Käsestoff, ein phosphorhaltiges Eiweiß, findet sich in der Milch der Säugetiere und ist als hornartige, durchscheinende Masse im Handel erhältlich. Es ist in Wasser unlös., jedoch darin quellbar, lösl. in Alkalien, Ammoniak, Borax- und Citronensäurelösung. Gewinnung und weitere Eigenschaften siehe J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 193.

Verwendung: In der Papierfabrikation, zur Herstellung von Klebemitteln und im direkt kopierenden Pigmentpapier von E. BÜHLER als Bindemittel für das Farbpigment und in Farben zum Kolorieren von Lichtbildern enthalten.

D) Pflanzenalbumin findet sich in dem bei der Herstellung der Weizenstärke gewonnenen Kleber, der Gliadin, Muzedin und Glutenfibrin enthält, doch

ist nur das Glutenfibrin phot. verwertbar. Dieses ist eine alkohollösliche, gelbe, zähe Masse. Glutenfibrin ist außerdem lösl. in verdünnten Alkalilaugen, verdünnter Salzsäure, Essigsäure und Weinsäurelösung. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther und Wasser gefällt, gibt mit wässriger Silbernitratlösung keine Fällung. Über die Gewinnung von Protalbin siehe J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 195.

Es wurde zur Herstellung des Protalbinpapieres verwendet.

Alkalihydroxyde, siehe Kalium- und Natriumhydroxyd.

Alkohol, siehe Äthylalkohol.

Allylsulfoharnstoff, Allylthioharnstoff, Allylsulfocarbamid, Thiosinamin, Rhodallin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} (\text{C}_3\text{H}_5)$. Etwas nach Knoblauch riechende, farblose Kristalle von bitterem Geschmack, lösl. in 30 Teilen Wasser, leicht lösl. in Alkohol und Äther. Schmelzpunkt 74°C . Lösungsmittel für Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber; die beiden letzteren werden jedoch nur sehr schwer gelöst, so daß sie zum Fixieren nicht geeignet sind. (E. VALENTA, Phot. Chemie, Bd. 2, 2. Aufl., S. 375.) Allylsulfoharnstoff und ähnliche Verbindungen, besonders das Allylthioisocyanat sind in manchen Gelatinesorten enthalten und wirken als chemische Sensibilisatoren empfindlichkeitssteigernd auf Halogensilberemulsionen. S. E. SHEPPARD, Phot. Journ. 1925, S. 380. Ref. Phot. Ind. 1925, S. 1032, 1192. A. u. L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ. La Revue Franç. de Phot. 1925, S. 291. Ref. Phot. Ind. 1925, S. 1219. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 1, 3. Aufl., S. 471ff. D. R. P. 433043 vom 4. 6. 1925.

Verwendung: Thiosinamin erzeugt mit Urannitrat nach E. VALENTA, Phot. Chemie, Bd. 2, 2. Aufl., S. 376, und E. VALENTA, EDERS Jahrb. f. Phot. 1895, S. 490; Phot. Ind. 1921, S. 473, auf Chlorsilberpapieren Röteltöne. Es erhöht bei manchen Teerfarbstoffen, z. B. Eosin, Erythrosin, Methylenblau, Tartrazin, Neupatentblau die Lichtempfindlichkeit, d. h. beschleunigt deren Ausbleichen im Licht, welche Eigenschaft im Ausbleichverfahren verwendet wurde. Salpetrige Säure und deren Salze zersetzen das Thiosinamin.

Aluminium, Al., Atomgewicht 27. Weißes, silberglänzendes, geschmeidiges Metall, das an der Luft nicht so leicht wie Magnesium oxydiert. Im Handel als Blech, Band, Pulver erhältlich. Salzsäure löst Aluminium unter Wasserstoffentwicklung auf, Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es wenig an, hingegen wirken Ätzalkalilaugen (auch Seifenlösungen) unter Bildung von Aluminaten darauf ein. Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende Handelsware ist brüchig und daher für mechanische Beanspruchung wenig geeignet. Aus alkalischen Aluminiumlösungen werden Silber und Gold gefällt, weshalb das Metall zur Entsilberung von Fixierbädern geeignet ist.

Verwendung: Als Druckplatten für Aluminiumflachdruck (Algraphie), Lichtdruck und Offsetdruck. Für diesen Zweck muß das Metall frei von Bestandteilen sein, welche die Geschmeidigkeit vermindern, da es beim Drucken stark beansprucht wird. Die Legierung von Aluminium und Magnesium, Magnalium genannt, besteht aus 2 bis 30% Magnesium und 98 bis 70% Aluminium, bleibt im Gegensatz zu Aluminium an der Luft vollkommen blank, läßt sich leicht polieren und bearbeiten, ist silberweiß. Sie dient zur Herstellung von Kamerabestandteilen, Stativen und Bestandteilen von wissenschaftlichen Instrumenten, sowie zur Anfertigung von Umkehrspiegeln.

Fein polierte dünne Aluminiumplatten bilden einen besonders für Winterbilder geeigneten Untergrund für Pigmentdrucke. Dieselbe Wirkung erreicht man durch Hinterkleiden auf Glasplatten übertragener Pigmentdrucke mit Aluminiumbronzelack oder mittels des SCHOOPSchen Metallspritzverfahrens.

EDERS Jahrb. f. Phot., 1915—1920, S. 528. sowie J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 207, 243.

Aluminiumpulver eignet sich auch für Blitzpulvermischungen, muß jedoch wegen seiner schwereren Entzündbarkeit sehr fein gepulvert und entfettet sein.

Ein Gemisch von Aluminiumpulver, Spanischweiß und Caseinkalkmilch eignet sich nach gründlichem Verreiben als Anstrichfarbe für Projektionsschirme.

Aluminiumacetat, essigsäures Aluminium, essigsäure Tonerde, essigsaurer Alaun, lat. Aluminium aceticum, $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$, Mol.-Gew. 290, wird meist nur in Form der bekannten, farblosen, nach Essigsäure riechenden Lösung verwendet und dient als Gerbemittel für Gelatineauskopierschichten in Goldtonfixierbädern sowie als Gerbemittel für Pigmentdrucke, die mit Flußsäure eingätzt werden sollen. EDERS Jahrb. f. Phot., 1906, S. 548.

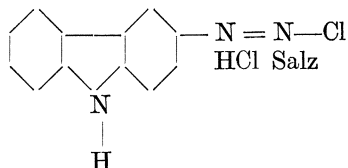
Aluminiumoxyd, Tonerde, Alaunerde, Korund, Schmirgel. Al_2O_3 . Schmirgel dient als Poliermittel für Zink- und Kupferplatten in den photomechanischen Drucktechniken.

Aluminiumsulfat, schwefelsäure Tonerde, schwefelsäures Aluminium, konzentrierter Alaun, lat. Aluminium sulfuricum, Aluminium concentratum, frz. Sulfate d'aluminium, engl. Sulphate of aluminium, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$. Mol. Gew. 666. Weißes, kristallinisches Produkt, sehr leicht lösl. in Wasser, bildet mit Alkalimetallsulfaten außerordentlich leicht und schön kristallisierende Doppelverbindungen, Alaune genannt. Die wässrige Lösung reagiert sauer.

Seine Verwendung erstreckt sich auf die Papierleimung, die Gerbung von Gelatineschichten, es dient auch als Ätzmittel in der Lithographie.

Ameisensäure, lat. Acidum formicium, frz. Acide formique, engl. Formic acid, HCOOH . Mol.-Gew. 46. Frei in den Ameisen, in den Nadeln der Coniferen und in den Haaren der Brennessel. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Nicht alle Handelssorten sind von gleicher Stärke. Spez. Gew. etwa — 1,22. Siedepunkt 100° . Erstarrt bei 0° zu einer farblosen Kristallmasse. Konz. Säure zieht auf der Haut Blasen. Die Salze heißen Formiate.

Verwendung: Wird bisweilen an Stelle der Essigsäure im Eisenentwickler beim nassen Verfahren und bei der sauren Entwicklung von Auskopierpapieren an Stelle der Weinsäure oder Citronensäure verwendet.



3-Amidokarbazol. Die Diazoverbindung ist sehr lichtempfindlich und findet im Diazotypprozeß Anwendung. In Form des Chlorzinkdoppelsalzes von O. RUFF und V. STEIN auf photogr. Eigenschaften geprüft. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 478.

Amidol, siehe Entwickler.

Aminoessigsäure, siehe Glykokoll.

Ammoniak, Ätzammoniak, Salmiakgeist, Ammoniumhydroxyd, lat. Liquor Ammonii caustici, frz. Ammoniaque, engl. Ammonia, NH_3 .

Farbloses, stechend riechendes Gas. Mol.-Gew. 16,90. Leicht zu verflüssigen. Ammoniak wird von Wasser sehr leicht aufgenommen. 1 ccm Wasser nimmt bei 0° 1148 ccm Ammoniakgas auf. Die handelsübliche, konz. wässrige Lösung enthält etwa 25% Ammoniak. Je mehr Ammoniakgas in Wasser gelöst ist, desto geringer ist das spez. Gew. der Lösung, das mit Hilfe eines Aräometers bestimmt wird. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot. Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 261.

In deutschen phot. Rezepten wird gewöhnlich Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 empfohlen; in England benützt man stärkstes Ammoniak vom spez. Gew. 0,88, in Frankreich vom spez. Gew. 0,925. Die offizinelle Ammoniak-

flüssigkeit der deutschen und österreichischen Apotheken hat das spez. Gew. 0,96. Die Ammoniakflüssigkeit wird zumeist als Ammoniak oder Salmiakgeist bezeichnet, sie reagiert stark alkalisch, bläut also rotes Lackmuspapier und bräunt gelbes Curkumapapier. Es ist ein schwächeres Alkali als Kalium- oder Natriumhydroxyd, schmeckt laugenartig und wirkt im Munde stark ätzend. Ammoniak gibt mit Säuren Salze.

Tabelle 2. Spezifisches Gewicht und prozentueller Ammoniakgehalt wässriger Ammoniaklösungen bei 15° C

Spezifisches Gewicht	Prozent Ammoniak	Spezifisches Gewicht	Prozent Ammoniak
0,882	35,0	0,925	20,0
0,884	34,1	0,942	15,0
0,886	33,2	0,960	10,0
0,892	31,0	0,979	5,0
0,895	30,0	0,991	2,0
0,91	25,0	0,996	1,0

Nachweis: Auch in stark verdünnter Lösung ist Ammoniak noch am Geruch zu erkennen, ferner daran, daß

sich beim Annähern einer offenen Salzsäureflasche an eine offene Ammoniakflasche ein weißer Nebel von Ammoniumchlorid bildet. Kupfervitriollösung wird auch in stark verdünntem Zustand bei Zusatz von Ammoniak tief blau. Quecksilberchloridlösung gibt mit Ammoniak eine weiße Fällung von Ammoniumquecksilberchlorid. Mit Silbernitratlösung entsteht ein brauner, im Überschuß von Ammoniak leicht lösl. Niederschlag von Silberoxydammoniak. Zum Nachweis sehr stark verdünnter Ammoniaklösungen, z. B. in Emulsionswaschwässern, dient NESSLERS Reagens, das folgendermaßen hergestellt wird: Quecksilberchloridlösung wird so lange mit 5%iger Jodkaliumlösung versetzt, bis sich der entstandene rote Niederschlag von Jodquecksilber fast gelöst hat. In ein mit einem Liter Wasser gefülltes Glas gibt man einen Tropfen verdünntes Ammoniak oder ein wenig der zu untersuchenden Probe, rührt gut durch und fügt 5 ccm der oben angegebenen Lösung zu. Bei Vorhandensein von Ammoniak tritt sofort orangefarbige bis rötlichbraune Trübung auf.

Prüfung für phot. Zwecke: Ammoniak darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen, auf Zusatz von Salpetersäure muß es farblos bleiben, genau so muß auch die oben erwähnte Silberoxydammoniaklösung beschaffen sein. Verunreinigung mit Pyridin und anderen organischen Basen verursacht bei längerem Stehen des Ammoniaks im Licht gelblichbraune Verfärbung.

Verwendung: Zur Herstellung von Bromsilberkollodium- und Bromsilbergelatine-Emulsionen (Silberoxydammoniakemulsionen). Zum Räuchern von Albuminpapier, in kombinierten Gold-Platintonbädern, als Alkali in Entwicklern besonders für Farbrasterplatten, als Zusatz zu Farbensensibilisierungsbädern, zum Abstumpfen der Säure in Bichromatbädern, zum Schwärzen mit Quecksilberchlorid verstärkter Negative, für Lichtdruckfeuchtwasser, mit Spiritus gemischt zum Plattenreinigen. Ammoniakdämpfe wirken als Entwickler für das Ozalidpapier. Ammoniak wirkt, wenn es längere Zeit eingeatmet wird, gesundheitsschädlich. Es entweicht infolge seiner Flüchtigkeit leicht aus der wässrigen Lösung und soll daher in Glasflaschen mit gut eingeschlifenen Stopfen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Korkstopfen werden allmählich von Ammoniak angegriffen und undicht. Bei längerem Lagern ist das spez. Gew. des Ammoniaks von Zeit zu Zeit nachzuprüfen.

Ammoniumbichromat, saures chromsaures Ammonium, zweifach oder rotes chromsaures Ammonium, lat. Ammonium bichromicum, frz. Bichromate d'am-

moniaque, engl. Bichromate of ammonia, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Mol.-Gew. 252. Handels-sorten: Chem. rein, kristallisiert; chem. rein, Pulver; kristallisiert gereinigt; technisch, kristallisiert. In der Photographie und in den Reproduktionsverfahren soll nur das chem. reine Salz verwendet werden.

Etwas dunklere, orangerote Kristalle als Kaliumbichromat und leichter als dieses lösl. In Wasser von 15°C lösl. im Verhältnis 1 : 4; in kochendem Wasser sehr leicht lösl. In Alkohol lösl. 1 : 30. Bezüglich der Löslichkeit der Bichromat-salze vgl. W. KÖSTERS, Phot. Rundschau, 1912, S. 223.

Erkennung und Prüfung: Beim Erhitzen eines erbsengroßen Kristalls in einem trockenen Probierrohr tritt unter heftiger Reaktion und Feuererscheinung Zersetzung in grünliches Chromoxyd ein. Beim Zufügen von Bleiacetat-lösung zu einer Ammoniumbichromatlösung fällt Bleichromat (Chromgelb) aus. Beim Erwärmen einer Ammoniumbichromatlösung mit Natronlauge entweicht Ammoniak.

Als Verunreinigungen kommen Verbindungen des Kaliums, Eisens, ferner Chloride und Sulfate in Betracht.

Nachweis derselben: 1. Gibt eine Probe des Salzes mit Überchlorsäure einen weißen, kristallinen Niederschlag, so ist das Salz kaliumhaltig. 2. Entsteht auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer wässrigen Probe des Salzes eine gelbe Fällung, so liegt Verunreinigung mit Eisenverbindungen vor. 3. Werden 3 bis 4 ccm Ammoniumbichromatlösung mit 2 bis 3 ccm Alkohol und 2 bis 3 ccm Salpetersäure versetzt, so tritt bei Erwärmung des Gemisches schwärzliche und bald darauf grünliche Färbung ein. Beim Auftreten dieser Verfärbung fügt man einige Tropfen Silbernitratlösung zu. Entsteht eine weiße Fällung, so ist Chloridgehalt nachgewiesen. 4. Entsteht auf Zusatz von Bariumchlorid zu einer wässrigen Probe ein gelber Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure und Wasser klar lösl. ist, liegt Sulfatgehalt vor.

Ammoniumbichromat verändert sich beim Liegen an der Luft nicht, soll aber wegen seiner Giftigkeit in verschlossenen Gefäßen in einem versperrten Schranke aufbewahrt werden.

Verwendung: In den Chromatverfahren und in der Negrographie. Die Lösung des Salzes ist mit Alkohol mischbar, eine Eigenschaft, welche zum Schnell-trocknen von Pigmentpapieren und Öldruckpapieren benutzt wird. Ammonium-bichromat erhöht die Haltbarkeit von Cyanotyppapier. Auch Zusatz zu Celloidin-emulsionen für steile Gradation. (E. VALENTA, Phot. Korr. 1895, S. 378.)

Ammoniumbromid, Bromammonium, lat. Ammonium bromatum, frz. Bromure d'ammonium, engl. Bromide of ammonium, NH_4Br . Mol.-Gew. 98. Kleine farblose Kristalle mit salzigem Geschmack. Hygroskopisch, leicht lösl. in Wasser; bei 15°C löst sich ein Teil in 1,4 Teilen Wasser. In kochendem Wasser äußerst leicht lösl., in Alkohol etwas (1 : 32), in Äther fast unlösl. Das Salz reagiert immer sauer. Beim Kochen der wässrigen Lösung spaltet sich nach J. M. EDER Ammoniak ab, wobei die Reaktion sauer wird.

Erkennung: Eine kleine Probe des Salzes wird im Probierrohr mit Natron-lauge übergossen und erwärmt; es entwickelt sich Ammoniak, erkenntlich am Geruch und am Blauwerden von feuchtem, rotem Lackmuspapier.

Nachweis von Brom: Eine weitere Probe der wässrigen Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt; sie liefert eine gelblichweiße Fällung von Bromsilber (Nachweis von Bromid), die in wenig Ammoniak unlösl. sein soll. Einige Kubikzentimeter Bromammoniumlösung werden mit etwas Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff versetzt und geschüttelt. Braunfärbung des zu Boden gesunkenen Schwefelkohlenstoffs zeigt eine Brom-Verbindung an.

Prüfung: Nicht aus bester Quelle bezogenes Salz ist oft mit Kaliumbromid, Kaliumbromat und Ammoniumchlorid verunreinigt. Wird eine in Wasser gelöste Probe auf Zusatz von Salzsäure gelb, so liegt Verunreinigung mit bromsauren Salzen (Bromaten) vor; gibt eine in Wasser gelöste Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat einen weißen in Ammoniak leicht lösl. Niederschlag, so liegt Verunreinigung mit Ammoniumchlorid vor. Eine Salzprobe, auf dem Platinblech erhitzt, muß sich rückstandslos verflüchtigen. Ammoniumbromid muß in gut verschlossenen Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt werden, da es bei Einwirkung von Licht und Luft gelb wird und sich zersetzt.

Verwendung: Zur Herstellung von Bromsilberkollodium- und Bromsilbergelatine-Emulsionen. Durch Zugabe von Bromammonium zu Entwicklern für Diapositivplatten und chloresilberreichen Entwicklungspapieren erzielt man wärmere (bräunliche) Bildtöne. Für alle diese Zwecke darf nur chemisch reines Salz verwendet werden. Als Zusatz zur Jodierung im nassen Verfahren, weil es die Empfindlichkeit steigert und die Gradation weicher macht. Im Bromsilberkollodium-Verfahren als klarhaltender Zusatz zum Entwickler; wobei es weniger verzögernd wirkt als Kaliumbromid.

Ammoniumcarbonat, kohlen-saures Ammonium, kohlen-saures Ammoniak, Ammonium sesquicarbonat, anderthalbfach kohlen-saures Ammonium, Hirschhornsalz, lat. Ammonium carbonicum, frz. Carbonate d'ammoniaque, engl. Carbonate of ammonia. Die Handelsware ist eine Mischung von saurem Ammoniumcarbonat (Ammoniumbicarbonat) und carbaminsaurem Ammonium, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ und $\text{NH}_4\text{COO} \cdot \text{NH}_2$. Farblose, durchscheinende, faserige, kristalline, nach Ammoniak riechende Stücke oder auch Kristallmehl; wandeln sich beim Liegen an der Luft in das geruchlose Ammoniumbicarbonat um. Leicht lösl. in Wasser.

Erkennung und Prüfung: Das Salz wird am Geruch und am Aufbrausen der wässrigen Lösung (Entweichen von Kohlendioxyd) auf Zusatz von Salzsäure erkannt. Das Salz darf nicht verwittert sein und kein Thiosulfat enthalten. Eine in dest. Wasser gelöste Probe darf auf Zusatz von Silbernitrat keine weiße oder graue Trübung oder Fällung geben.

Verwendung: An Stelle des Ammoniaks zum Räuchern von Albumin-papier. Als Reifungsmittel für Gelatine-Bromsilberemulsionen (O. PAPESCH, Reifung der Bromsilbergelatine mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, Halle, 1928) als Alkali im Entwickler und als Zusatz zum Entwickler zur Erzielung brauner Bildtöne auf Diapositivplatten und Entwicklungspapieren. Die Aufbewahrung hat, um dem Entweichen von Ammoniak und der Verwitterung vorzubeugen, in gut verschlossenen Gefäßen zu erfolgen.

Ammoniumchlorid, Chlorammonium, salzsaures Ammonium, Salmiak, lat. Ammonium chloratum, Ammonium hydrochloratum, Ammonium muriaticum, Sal ammoniacum, frz. Chlorure d'ammonium, Chlorhydrate d'ammoniaque, engl. Chloride of ammonium, NH_4Cl . Mol.-Gew. 54. Handelssorten: Kristallisiert, chem. rein, weiß D. A. B. V.; krist. techn. weiß; krist. techn. grobe Kristalle und als Kristallmehl. Größere Kristalle zeigen Faserstruktur. Für phot. Zwecke verwendet man klein kristallines, sublimiertes chemisch reines Ammoniumchlorid. In Wasser leicht lösl., bei 15° C löst sich ein Teil in 2,7 Teilen Wasser, bei 100° C ein Teil in 1,4 Teilen Wasser. In Alkohol schwer lösl. Chlorsilber wird von Chlorammonium gelöst.

Erkennung und Prüfung: Bei leichtem Erwärmen einer Probe mit Natronlauge entweicht Ammoniak; eine mit Silbernitratlösung versetzte in dest. Wasser gelöste Probe gibt einen in Ammoniak leicht lösl. Niederschlag von Chlorsilber. Das Salz ist eisenhaltig, wenn dessen wässrige Lösung, mit

gelber Blutlaugensalzlösung geschüttelt, sich blau färbt. Entsteht auf Zusatz von Bariumchloridlösung zu der mit Salzsäure angesäuerten Probe ein weißer Niederschlag, so liegt Verunreinigung mit schwefelsauren Salzen vor.

Verwendung: Zur Herstellung von Chlorsilberemulsionen für Chlorsilberentwicklungspapiere, als Zusatz zu Entwicklern, um bräunliche Töne zu erhalten. Es ist auch ein Bestandteil des Schnellfixierbades (s. dort).

Ammoniumferricitrat, citronensaures Eisenoxydammoniak, lat. Ferriammonium citricum. Im Handel als braune und grüne schuppenartige Blättchen. Darstellung: J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 5. Das braune Salz ist in Wasser im Verhältnis 1 : 4 lösl., hat nach E. VALENTA, Phot. Korr. 1897, S. 77, die Formel $4 \text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3 (\text{NH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3 \text{Fe}(\text{OH})_3$ und ist basisch. Es wurde fast ganz durch das grüne Ammoniumferricitrat, das lichtempfindlichere Schichten liefert, verdrängt. Dieses löst sich etwas schwerer in Wasser. Beide Salze sind in Alkohol und Äther unlöslich.

Nach E. VALENTA ist das grüne Salz ein Gemenge von Ferricitrat und Ferriammoniumcitrat mit der Formel: $5 \text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 (\text{NH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4) \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Es liefert lichtempfindlichere Schichten als das braune Salz. E. VALENTA, EDERS Jahrb. f. Phot. 1898, S. 448. Mitunter ist das grüne Salz durch Ferroverbindungen verunreinigt, die auch beim Aufbewahren an der Luft entstehen können.

Nachweis von Ferroverbindungen: Eine verdünnte Lösung darf auf Zusatz einer Lösung von rotem Blutlaugensalz keine oder nur eine sehr schwache Blaufärbung zeigen.

Das Ammoniumferricitrat ist im Dunkeln in verschlossenen, trockenen Gefäßen aufzubewahren; in Lösung ist es wenig haltbar, im Licht erfolgt Reduktion zu Ferrosalzen. Die Lösungen sind, kühl aufbewahrt, im Dunkeln haltbar, in der Wärme tritt bald Zersetzung ein.

Verwendung: Zur Herstellung des Cyanotyppapiers (Blaueisenpapiers), für Sepia-Lichtpauspapiere, PELLETS Gummi-Eisenprozeß, Kallotypie, für Blautonungen von Silberbildern. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 35ff. sowie H. WANDROWSKY, Die Lichtpausverfahren, Verlag der Papierzeitung, Berlin, 1920.

Ammoniumferrioxalat. Grüne, an der Luft beständige Kristalle, $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Fe}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$, in Wasser von Zimmertemperatur im Verhältnis 1 : 2 lösl. Die Lösung zersetzt sich im Licht rasch unter Bildung des Ferrosalzes. Ammoniumferrioxalat ist öfters mit Ferrosalz verunreinigt und infolgedessen nicht gut brauchbar. Prüfung wie bei Ammoniumferricitrat. In geschlossenen Gefäßen trocken aufzubewahren.

Verwendung: Zur Herstellung von Lichtpausepapieren und Platinpapieren. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 2.

Ammoniumferrisulfat, siehe Alaune.

Ammoniumfluorid, Fluorammonium, fluorsaures Ammonium, fluorwasserstoffsaures Ammonium, lat. Ammonium fluoratum. NH_4F . Mol.-Gew. 37. Farblose in der Luft zerfließende Kristalle. Das Handelsprodukt ist oft mit Ammoniumbifluorid, d. i. saures fluorsaures Ammonium, vermengt, das jedoch unschädlich ist. Ammoniumfluorid ist sehr leicht in Wasser lösl., die Lösung reagiert sauer.

Erkennung: Beim Erhitzen einer festen oder in Wasser gelösten Probe mit Natronlauge entweichen Ammoniakdämpfe. Man legt einige Kristalle auf eine reine Glasplatte und benetzt sie mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Nach einigen Minuten wird die Platte mit Wasser abgespült und trocken gewischt; eine stattgefundenen Glasätzung ist der Nachweis des Elementes Fluor.

Das Produkt ist in gut verschlossenen, vor Feuchtigkeit geschützten Glasgefäßen aufzubewahren.

Verwendung: Zum Abziehen von Gelatineschichten von Glasplatten. Verwendet man das technisch reine Salz, ist ein Ansäuern der wässrigen Lösung mit Schwefelsäure unnötig.

Ammoniumjodid, Jodammonium, lat. Ammonium jodatum, NH_4J . Mol.-Gew. 145. Farblose, hygroskopische, zerfließliche Kristalle, die sich mitunter infolge Jodausscheidung gelb färben. Sehr leicht lösl. in Wasser. Bei 15°C ist ein Teil in 0,6 Teilen Wasser lösl. In Alkohol lösl. im Verhältnis 1 : 4, wenig lösl. in Äther. Ein Teil ist in 2 Teilen Alkohol-Äthergemisch löslich.

Erkennung und Prüfung: Bei Vermengung einer Probe von Ammoniumjodid mit frischem Stärkekleister und etwas Kaliumhypochloritlösung bildet sich unter Blaufärbung Jodstärke. Beim Befeuchten von Jodammoniumkristallen mit konz. Schwefelsäure zersetzt sich das Salz unter Entweichen blauer Joddämpfe.

Als Verunreinigungen kommen Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat und bisweilen Eisen in Betracht. Entsteht durch Zugabe von Chlorcalciumlösung und etwas Ammoniak zu einer in Wasser gelösten Probe des Salzes ein weißer Niederschlag von Calciumcarbonat (kohlen saurem Kalk), so ist die Anwesenheit von Ammoniumcarbonat erwiesen. Eine weitere Probe, mit Bariumchloridlösung versetzt, darf keinen weißen Niederschlag von Bariumsulfat geben, durch den Ammoniumsulfat nachgewiesen wäre. Auf einem Platinblech erhitzt, muß das Salz rückstandlos verdampfen.

Ammoniumjodid ist im Dunkeln aufzubewahren, da es sich im Lichte unter Jodausscheidung zersetzt. Die Flaschen sind wegen der wasseranziehenden Eigenschaft des Salzes gut verschlossen zu halten.

Verwendung: Wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol ist das Salz zur Jodierung im nassen Verfahren in Verwendung. Braun gewordenes Salz gibt härtere Gradation, stark braungefärbtes drückt die Empfindlichkeit.

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammonium, Ammoniumsalpeter, lat. Ammonium nitricum, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$. Mol.-Gew. 80. Farblose, an der Luft zerfließende, hygroskopische, in Wasser leicht lösl. Kristalle.

Erkennung und Prüfung: Aus einer mit Natronlauge versetzten Probe entweicht beim Erwärmen Ammoniak. Zum Nachweis des Salpetersäurerestes wird zu einer wässrigen Probe ein Körnchen Eisenvitriol hinzugefügt und konz. Schwefelsäure so in das Probierglas eingegossen, daß sie sich nicht mit der Probe mischt, sondern am Boden bleibt; ein brauner Ring an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten zeigt, daß Salpetersäure anwesend ist. Verunreinigung mit Chlorammonium wird durch weiße Trübung auf Zusatz von Silbernitratlösung, Verunreinigung mit Ammoniumsulfat durch einen weißen Niederschlag oder ebensolche Trübung der Probe erkannt.

Verwendung: Bisweilen für rauchlose Blitzpulver, da es beim Verbrennen nur Gase, aber keinen Rauch entwickelt. Das Salz ist wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft nur für selbst hergestellte und sofort zu verwendende Blitzpulver zu gebrauchen. Die Aufbewahrung muß in gut geschlossenen Gefäßen erfolgen.

Ammoniumoxalat, oxalsaures Ammonium, lat. Ammonium oxalicum, frz. Oxalate d'ammoniaque, engl. Oxalate of ammonia, $(\text{COO})_2(\text{NH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 142, 16. Farblose, in 24 Teilen Wasser leicht lösl. Kristalle, die sich beim Erhitzen verflüchtigen. Die wässrige Lösung reagiert neutral; ist das Salz — wie dies beim Handelsprodukt manchmal der Fall ist — mit Oxalsäure verunreinigt, so ist die Reaktion sauer.

Verwendung: Zur Herstellung von Ferriammoniumoxalat. Es dient auch, mit Kaliumchromat vermischt, zur Präparation eines für blaue Strahlen empfindlichen und einigermaßen haltbaren Photometerpapiers. Ammoniumoxalat ist giftig.

Ammoniumpersulfat, überschwefelsaures Ammonium, lat. Ammonium persulfuricum, frz. Persulfate ammoniaque, engl. Ammonium persulphate, $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$. Mol.-Gew. 228. Sehr leicht in Wasser lösliche farblose Kristalle, welche etwas hygroskopisch sind. Ammoniumpersulfat löst manche Metalle, darunter auch Silber, worauf seine abschwächende Wirkung beruht. Der bei der Abschwächung entstehende weiße Niederschlag besteht aus dem in Wasser schwer lösl. Silbersulfat.

Erkennung: In einem Probierröhrchen werden Mangansulfat oder Manganchlorid in Wasser gelöst und dazu einige Persulfatkristalle gegeben. Beim Kochen wird die erst farblose Lösung braungelb und liefert schließlich eine braunschwarze Fällung, aus der das Vorhandensein von Ammoniumpersulfat gefolgert wird. Beim Kochen einer neuen Probe mit Natronlauge entweicht Ammoniak. Fast stets ist das Salz mit Ammoniumsulfat etwas verunreinigt, doch ist dies für phot. Zwecke ohne Schaden. Wässrige Lösungen sind wenig haltbar und daher stets frisch herzustellen. Salz, das beim Lösen nicht mehr knistert („dekrepitiert“), ist verdorben und zum Abschwächen unbrauchbar.

Verwendung: Zum Abschwächen zu kontrastreicher Negative, als Fixiernatronzerstörer, zur Entfernung von Gelbschleier. Die Aufbewahrung hat in sehr gut verschlossenen Gefäßen zu erfolgen. Nach S. E. SHEPPARD, Mitt. Nr. 60 des Lab. der EASTMAN Kodak Co., Rochester, ref. im Chem. Zentralbl. 1926, IV, S. 59, muß man dem Ammoniumpersulfat Ferrisulfat in der Menge von höchstens 1 bis 2⁰/₁₀₀ zusetzen, wenn der Ammonpersulfatabschwächer einwandfrei arbeiten soll.

Ammoniumpikrat, pikrinsaures Ammonium. Gelber Teerfarbstoff (Nitrofarbstoff).

Verwendung: Zur Dämpfung der Blauempfindlichkeit von farbenempfindlichen (mit Eosinsilber sensibilisierten) Bromsilberkollodium-Emulsionen. Gelatinegelbfilter aus Ammoniumpikrat dunkeln im Lichte nach.

Ammoniumrhodanid, siehe Ammoniumsulfocyanat.

Ammoniumsulfid, Schwefelammonium, Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat, lat. Ammonium sulfuratum oder hydrosulfuratum, frz. Sulfure d'ammonium, engl. Sulphide of ammonium, $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$. Mol.-Gew. 68. In frischem Zustande schwach gelbe Lösung von Schwefelwasserstoff in Ammoniak, die sich nach einiger Zeit unter Bildung von Polysulfiden dunkelgelb färbt, leicht zersetzt und nach faulen Eiern riecht. Mit Silberverbindungen bildet Schwefelammonium braunes Schwefelsilber.

Verwendung: Zum Schwärzen verstärkter Rasternegative und bisweilen zum Schwefeltonen von Bromsilberkopien.

Ammoniumsulfocyanat, Ammoniumrhodanid, Rhodanammonium, Schwefelcyanammonium, Ammoniumsulfocyanid, lat. Ammonium rhodanatum, Ammonium sulfocyanatum, frz. Sulfocyanure d'ammonium, engl. Sulphocyanide of ammonium, NH_4CNS . Mol.-Gew. 76, 17. Farblose, manchmal blaß rosafarbige Kristalle (Prismen), die sehr leicht in Wasser und leicht in Alkohol lösl. sind. Die wässrige Lösung soll neutral reagieren. Das Salz zerfließt an der Luft und ist daher in verschlossenen Gefäßen trocken aufzubewahren.

Erkennung und Prüfung: Eine in Wasser gelöste Probe gibt auf Zusatz von Eisenchloridlösung blutrote Färbung, die das Vorhandensein der Schwefelcyangruppe beweist. Ein Kristall, mit Natronlauge erwärmt, zersetzt sich unter

Ammoniakentwicklung. Das Salz ist für phot. Zwecke genügend rein, wenn sich ein Teil in 10 Teilen Weingeist klar löst. Eine wässrige Lösung muß klar und farblos bleiben. Verunreinigung mit Kaliumverbindungen gibt auf Zusatz von Überchlorsäure zu einer in Wasser gelösten Probe einen weißen Niederschlag, Verunreinigung mit Schwefelsäure auf Zufügen von Salzsäure und Bariumchlorid einen weißen Niederschlag. Die Verbindung ist sehr giftig.

Verwendung: Für Goldtonbäder, Goldtonfixierbäder, Uranverstärker. Wirkt als Abschwächer wie Ammoniumpersulfat. Siehe Phot. Ind. 1916, S. 514.

Ammoniumthiosulfat, unterschwefligsaures Ammonium, Ammoniumhyposulfid, lat. Ammonium thiosulfuricum, frz. Hyposulfite d'ammoniaque, engl. Hyposulfite of ammonia, $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 166. Farblose, an der Luft zerfließende, in Wasser sehr leicht lösl. Kristalle.

Erkennung: Mit Natronlauge erwärmt, zersetzt sich die Probe unter Entweichen von Ammoniakdämpfen. Fügt man zu einer Ammoniumthiosulfatprobe Schwefelsäure oder Salzsäure, so entweichen unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefelmilch stehend riechende Dämpfe. Diese Reaktion ist das Erkennungsmittel für unterschweflige Säure.

Verwendung: Ammoniumthiosulfat fixiert Halogensilberschichten viel rascher als Natriumthiosulfat und wird daher als Schnellfixiersalz verwendet, ist aber wegen seiner raschen Zerfließlichkeit nicht ohneweiters brauchbar; es wird als Mischung von Natriumthiosulfat und Ammoniumchlorid als Schnellfixiersalz in den Handel gebracht. Es ist teurer als das Natriumsalz. Der Vorteil der Ammoniumverbindung besteht auch darin, daß die beim Fixieren entstehenden Silberdoppelsalze leichter lösl. und auswaschbar sind als bei der Natriumverbindung.

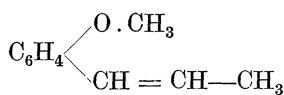
Amorpher Phosphor, siehe Phosphor, roter.

Amylacetat, lat. Amylinum aceticum, frz. Acéta d'amyle, engl. Aceta of amyl, essigsäures Amyl, Essigsäureeisamylester, Birnenöl, Pear oil, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$. Neutral reagierende, farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 135° bis 142° . Spez. Gew. 0,875 bis 0,876. Angenehmer, birnenartiger Geruch, bei längerem Einatmen zum Husten reizend.

Verwendung: Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Kollodiumwolle, Celluloid. Letztere Lösung heißt Zaponlack. Eine Mischung von Amylacetat mit Essigsäure dient als Klebemittel (Bindemittel) für Celluloid (Filmkitt). Amylacetat dient auch zum Speisen der HEFNERschen Normallichtquelle. Nach H. WOLFF, Farbenzeitung, 1920, S. 1673, dürfen beim Schütteln von Amylacetat mit gleichen Volumteilen konz. Calciumchloridlösung nur weniger als 5% von dieser Lösung aufgenommen werden. Technisch reines Produkt soll sich vom chem. reinen nur wenig unterscheiden.

Amylum, siehe Stärke.

Anethol. Parapropenylanisol. Hauptbestandteil des Anisöles. Farblose, nach Anis riechende Blättchen von nebenstehender Konstitution. Schmelzpunkt 21 bis 22°C . Lösl. in Alkohol und Äther.



Verwendung: Als Sensibilisator für Leukofarbstoffe im Ausbleichverfahren.

Anilinfarben, siehe Farbstoffe.

Anthion, siehe Kaliumpersulfat.

Antichlor, siehe Natriumthiosulfat.

Antihypo, siehe Kaliumpercarbonat.

Antisol. Lichthofschutzmittel zum Hinterstreichen von Platten. Es besteht aus 2%igem, mit 1 bis 2% Rizinusöl versetztem Rohkollodium (sogenanntes

Lederkollodium), dem noch etwas Campher und Glycerin, für matte Schichten auch Aceton und ein roter alkohollösl. Farbstoff zugefügt wurde. Dieses Gemisch ist auch unter dem Namen Solarin im Handel.

Argentum nitricum, siehe Silbernitrat.

Arrowroot, Arrow-Root, Pfeilwurzelmehl, Marantastärke, Aracuta. Stärke aus Knollen tropischer Pflanzen. Weißes Pulver.

Verwendung: Zum Präparieren (Leimen) phot. Papiere und Mattieren von Albuminpapier. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 186. Es gibt im Gegensatz zu gewöhnlichem Stärkemehl beim Kochen mit Wasser einen Brei, aber keinen Kleister. H. BEHRENS u. a. empfehlen, beim Gummidruck dem Gummi arabicum Arrowroot zuzufügen, um den speckigen Glanz der Bilder zu vermindern.

Arsensäure, H_3AsO_4 . Mol.-Gew. 143. Lösungen von Arsensäure, die Kaliumbichromat und Citronensäure enthalten, bewirken nach F. KROPF, Phot. Rundschau, 1913, 50, S. 97, Brauntonung von Entwicklungspapieren.

Äskulin. Aus Roßkastanienrinde gewonnenes Glukosid. Farbloses, in Wasser lösl. Pulver, im Lichte kräftig fluoreszierend.

Verwendung: Als Ultraviolettfilter in wässriger Lösung 1:1000; es absorbiert einen Teil der ultravioletten Strahlen, das äußere Violett wird nur gedämpft. Die Lösungen färben sich allmählich braun.

Asphalt, Erdpech, Bergpech, Judenpech. Umwandlungsprodukt von Petroleum; braune Masse mit muscheligen Bruch. Fundorte: Trinidad (Asphaltsee), Ufer des Toten Meeres (syrischer Asphalt), Südamerika, Java. Spez. Gew. 1,1 bis 1,2. Schmelzpunkt etwa $100^{\circ}C$. Unlösl. in Wasser, teilweise lösl. in Alkohol und Äther, vollständig lösl. in Chloroform, Benzol, Harzöl, Terpentinöl, in fetten und trocknenden Ölen. Nicht belichteter Asphalt ist in Terpentinöl leicht lösl., belichteter unlösl. oder fast unlösl. Natürlicher Asphalt, besonders der syrische, ist lichtempfindlich, letzterer besteht eigentlich aus drei Harzen. Die Lichtempfindlichkeit wird bei steigendem Schwefelgehalt größer und kann durch „Sulfurieren“, d. h. künstliches Einführen von Schwefel gesteigert werden. Vgl. E. VALENTA, Phot. Chemie, 2. Aufl., Bd. 2, S. 294; Phot. Korr. 1891, S. 362; 1910, S. 238.

Verwendung: Für Asphaltkopierverfahren; vgl. R. RIEDER, „Askaudruck“, Phot. Chronik, 1909, S. 46, 493, 505. Syrischer Asphalt ist im sepiafarbigen Pigmentpapier für Ätzzwecke enthalten. Asphaltpulver dient zum Einstauben von Kupferplatten für den Tiefdruck. Eine Lösung von Asphalt in Terpentinöl und Alkohol (alkoholischer Eisenfirnis) ist ein Bestandteil lithographischer Umdruckfarbe. Decklack für Kupfertiefdruckplatten besteht aus syrischem Asphalt in Benzol und Terpentinöl gelöst. Decklack für Eiweißkopierfarben (kaltes Emailverfahren) besteht aus Asphalt, Benzol, Chloroform und Methylviolett.

Allgemeines über Asphalt: SEELIGMANN-ZIEKE, Hdb. d. Lack- und Firnisindustrie, 3. Aufl., 1923, S. 127 ff. — Weitere Literaturangaben: EDERS Jahrb. f. Phot. 1915 bis 1920. S. 563.

Äther, Äthyläther, Schwefeläther, lat. Aether sulfuricus, frz. u. engl. Ether. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. Mol.-Gew. 74. Der Name Schwefeläther rührt daher, daß er durch Erhitzen von Alkohol mit Schwefelsäure hergestellt wird. Äther ist eine leicht bewegliche, farblose, angenehm riechende, sehr leicht verdunstende Flüssigkeit. Größere Mengen Ätherdampf wirken, wenn man sie einatmet, betäubend. Äther ist sehr leicht brennbar, die Dämpfe sind schwerer als Luft, mit Luft gemischt äußerst explosiv, weshalb mit Äther niemals bei offener Flamme gearbeitet werden darf; die Dämpfe sinken zu Boden, kriechen weiter und können

sich auch an einer weiter entfernten Flamme entzünden. Spez. Gew. reinen Äthers bei 15° C 0,720. Siedepunkt 35° C. In Wasser ist Äther schwer lösl. (1 Teil in 12 Teilen Wasser), in Alkohol dagegen in allen Verhältnissen. Er ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harze, Öle, Fette und viele andere organische Stoffe. Mit Alkohol gemischt, löst Äther Kollodiumwolle. Für phot. Zwecke ist vollkommen reiner Äther erforderlich.

Prüfung auf Verunreinigungen: Die handelsüblichen Sorten haben das spez. Gew. 0,725; 0,722; 0,720. Höheres spez. Gew. deutet auf Alkohol- oder Wassergehalt. Alkoholgehalt liegt vor, wenn beim Schütteln mit Anilinviolett eine Färbung auftritt. Äther enthält oft Wasserstoffsperoxyd oder Peroxyde, wodurch aus jodidhaltigen Kollodien Jod unter Rotfärbung ausgeschieden wird. Eine ätherische Jodkaliumlösung darf sich im Laufe eines Tages nicht rot färben; ist dies der Fall, so enthält sie Wasserstoffsperoxyd. Bereits durch Spuren von Peroxyden wird die blaue Lösung von Kobaltoxyd in konz. Kalilauge entfärbt (EDERS Jahrb. f. Phot., 1904, S. 479). Bei längerem Stehen am Licht wird Äther infolge von Oxydation sauer. Die Entfernung der genannten Stoffe geschieht durch Schütteln mit Natronlauge und nachheriges Waschen mit Wasser. Saurer Äther gibt in der Photographie zu Schleierbildung Anlaß. Auch Aldehydgehalt kommt vor; man erkennt diesen daran, daß aldehydhaltiger Äther, auf Filtrierpapier gebracht, nach dem Verdunsten einen Geruch zurückläßt. Säuren, wie Schwefelsäure, Essigsäure u. a., die bisweilen von der Erzeugung her im Äther enthalten sind, weist man durch Verdunsten in einer kleinen Schale nach; der Rückstand darf nicht sauer reagieren. Schwefelgehalt wird daran erkannt, daß Quecksilber, mit Äther geschüttelt, nicht blank bleibt, sondern matt oder grauschwarz wird. Äther mit entwässertem Kupfervitriol (weißes Pulver) geschüttelt, ist dann wasserhaltig, wenn sich das Kupfervitriol blau färbt. Auch Trübwerden beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff zeigt Wassergehalt an. Weiteres über Eigenschaften und Prüfung siehe EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 245.

Verwendung: Äther findet in der Photographie vielseitige Anwendung. Gleiche Teile Äther und Alkohol sind das in der Photographie vorgeschriebene Lösungsmittel für Kollodiumwolle; diese Lösung heißt Kollodium (siehe dort) und wird im nassen Verfahren zur Herstellung der Kollodiumplatten und von Bromsilberkollodium-Emulsion, für Auskopierschichten, als Unterguß für verschiedene Zwecke verwendet. Äther für Emulsionszwecke darf, mit Ammoniak geschüttelt, auch nach längerer Zeit keine Bräunung zeigen. Ein Gemisch gleicher Teile Äther und Alkohol mit 15% Wasser versetzt, dient nach dem franz. Pat. Nr. 333261 (1903) zum Abziehen der Gelatineschicht von Celluloidfilmen. Auch für Mattlacke wird Äther verwendet. Manche Lichtbildner entfetten ihre Öldrucke mit Äther, was jedoch wegen des hohen Ätherpreises und dessen Feuergefährlichkeit nicht zu empfehlen ist. Über Äther siehe: J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 245 und Bd. 2, 2, 3. Aufl., S. 34.

Äthylalkohol, Alkohol, Sprit, Weingeist, Äthanol, lat. Spiritus vini, frz. Alcool, engl. Alcool, Rectified Spirit, C₂H₅OH. Mol.-Gew. 46. Farblose, angenehm riechende, brennend schmeckende, hygroskopische Flüssigkeit. Handelsorten sind 96 bis 99%iger, sogenannter absoluter rektifizierter 96%iger Alkohol und Brennspiritus. Spez. Gew. 0,736 bis 0,88 bei 15° C. Siedepunkt 78,3° C. Alkohol ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Fette, Öle, manche Harze und Jod sowie für Ätzalkalien, mit Äther gemischt für Kollodiumwolle; für letzteren Zweck soll 96 bis 98%iger Alkohol verwendet werden.

Alkohol wirkt, in größeren Mengen genossen, giftig, ist brennbar, beliebig mit Wasser mischbar, wobei Volumverminderung eintritt. Der Gehalt wasser-

haltigen Alkohols an Alkohol wird durch das spez. Gew. mit Aräometern, sogenannten Alkoholometern, bei 15,56° C bestimmt, und zwar nach Volumprozenten und Gewichtsprozenten.

Gegen Lackmuspapier muß Alkohol neutral reagieren.

Prüfung (nach MERCK):
50 bis 60 ccm Alkohol sollen, langsam verdunstet, keinen Rückstand geben. Prüfung auf Fuselöl: Beim Mischen von 10 ccm Alkohol mit 30 ccm Wasser soll weder eine Trübung, Färbung noch ein fremdartiger Geruch auftreten. Eine bis auf 1 ccm verdunstete Mischung von 10 ccm Alkohol und 0,2 ccm 15% iger Kalilauge soll nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure nicht nach Fuselöl riechen. Beim Verreiben einiger Tropfen Alkohol zwischen den Händen soll kein unangenehmer Geruch zu bemerken sein. Tritt beim Überschichten von 5 ccm Alkohol über 5 ccm konz.

Schwefelsäure an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten binnen kurzer Zeit eine rosarote Färbung auf, liegt Verunreinigung mit Melassesprit vor. Zur Prüfung auf Aldehyd erwärmt man 10 ccm Alkohol mit 5 Tropfen Silbernitratlösung und 1 ccm Wasser 10 Minuten lang bei 70 bis 80° C auf dem Wasserbade, wobei weder Trübung noch Färbung auftreten darf. Prüfung auf Metalle und Gerbstoff: Versetzt man 10 ccm Alkohol mit 1 ccm Ammoniak oder mit 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser, so darf keine Trübung auftreten. Löst man Alkohol in Benzol und tritt hiebei Trübung auf, enthält der Alkohol mehr als 3% Wasser. Ist Alkohol vollkommen wasserfrei, wird wasserfreies Kupfersulfat (weiß) nicht blau. Furfurolgehalt liegt vor, wenn nach Zufügen von 10 Tropfen Anilin und 2 Tropfen Salzsäure in 10 ccm Alkohol Rosafärbung auftritt.

Alkohol fällt wässrige Gelatinelösungen, während Essigsäure enthaltende Gelatinelösungen mit Alkohol mischbar sind. Um Alkohol für Genußzwecke unbrauchbar zu machen, wird er durch Zusatz

von Pyridin, Äther, Methylalkohol, Karbolsäure, Benzol oder andere in ihm lösliche Stoffe denaturiert. Für phot. Kollodium ist ein Gehalt an reinem

Tabelle 3. Spezifisches Gewicht und Alkoholgehalt. (Nach TRALLES)

Spezifisches Gewicht	Volumprozent Alkohol	Spezifisches Gewicht	Gewichtsprozent Alkohol
0,9976	1	0,9991	0,5
0,9919	5	0,9914	5
0,9857	10	0,9841	10
0,9802	15	0,9778	15
0,9751	20	0,9716	20
0,9700	25	0,9652	25
0,9646	30	0,9578	30
0,9583	35	0,9490	35
0,9510	40	0,9369	40
0,9427	45	0,9292	45
0,9335	50	0,9184	50
0,9234	55	0,9096	55
0,9126	60	0,8956	60
0,9013	65	0,8840	65
0,8892	70	0,8721	70
0,8765	75	0,8603	75
0,8631	80	0,8483	80
0,8488	85	0,8357	85
0,8332	90	0,8228	90
0,8157	95	0,8089	95
0,7939	100	0,7938	100

Tabelle 4. Volumgewicht von Gemischen von Alkohol und Äther. Die Menge des Alkohols vom Volumgewicht 0,809 ist in Gewichtsprozenten ausgedrückt

Alkohol	Volumgewicht
0	0,729
10	0,737
20	0,747
30	0,756
40	0,765
50	0,772
60	0,779
70	0,786
80	0,798
90	0,801
100	0,809

Methylalkohol zulässig, andere Zusätze, Äther natürlich ausgenommen, sind schädlich.

Verwendung: Zur Herstellung von jodiertem Kollodium im nassen Verfahren, für Emulsionskollodium und Chlorsilberkollodium-Auskopierpapiere. Alkohol wird auch als Zusatz zu den Chromatbädern zwecks rascheren Trocknens der sensibilisierten Pigmentpapiere benützt; infolge des geringeren Quellens der Gelatine bei Zusatz von Alkohol und rascheren Verdunstens desselben erfolgt das Trocknen schneller als bei wässerigen Lösungen. Ammoniumbichromat verträgt einen größeren Alkoholzusatz als Kaliumbichromat, ohne auszufallen. Alkohol mit Schlämmeerde ist ein beliebtes Putzmittel für Metallplatten. Alkohol löst manche Jodsalze. Für die Kollodiumverfahren müssen die Jod- und Bromsalze in Alkohol gelöst werden, auch zum Eisenentwickler im nassen Kollodiumverfahren wird er zugefügt, um leichteres Fließen desselben zu bewirken. Manche in der Photographie verwendeten Lacke enthalten Alkohol. Das Trocknen von Gelatinenegativen kann mit 96%igem Spiritus erfolgen. Zur mechanischen Abschwächung von Negativen bedient man sich eines mit starkem Alkohol befeuchteten, weichen Leinen- oder Lederlappens. Zum Lösen von Farbensensibilisatoren soll nur reiner Alkohol (oder auch Methylalkohol) benützt werden. J. M. EDER, Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 242.

Äthylcellulose ist Pentaäthylcellulose $C_{12}H_{15}O_5$ (C_2H_5)₅; sie wird von der EASTMAN KODAK Co. in Rochester für die Filmfabrikation erzeugt.

Äthylenglykol, siehe Glykol.

Äthylrot, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Äthylviolett, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Ätzammoniak, siehe Ammoniak.

Ätzkalium, siehe Kaliumhydroxyd.

Ätznatrium, siehe Natriumhydroxyd.

Aurantia. Natrium- oder Ammoniumsalz des Hexanitrodiphenylamins.

HN $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NH_2)_3 \end{array} \right.$ Gelber Teerfarbstoff, auch unter dem Namen Kaisergelb im Handel.

Leicht lösl. in Alkohol, schwer lösl. in Wasser. Er wurde von H. W. VOGEL für Kollodiumgelbfilter empfohlen, ist jedoch durch Rapidfiltergelb und Tartrazin verdrängt worden.

Aurin oder Korallin. Roter Teerfarbstoff der Triphenylmethanklasse. Leicht lösl. in Alkohol und Essigsäure, schwer lösl. in Wasser.

Verwendung: Als Zusatz zu Kollodium für Lichthofschutzmittel (siehe Antisol).

Autofarbstoff, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Azalin, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Bakelit. Von H. BAEKELAND erfundenes Kunstharz, dargestellt durch Kondensation von Phenol, Formaldehyd und Ammoniak. Sehr harte, fast farblose bis hellgelbe, chemisch sehr schwer angreifbare Verbindung vom spez. Gew. 1,25. Lösl. in Alkohol, Aceton, Benzol, Glycerin und Ätzalkalien. H. BAEKELAND, Chem. Ztg., 1909, S. 317, 327, 347, 358. H. LEBACH, Chem. Ztg., 1913, S. 733, 750. Im Handel befinden sich verschiedene Bakelitsorten.

Verwendung: Bakelit A ist nach E. DOELKER (J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2. 4. Aufl., S. 529), zur Herstellung lichtempfindlicher Kopierschichten geeignet. E. DOELKER, Verfahren zur Herstellung von Druckformen, Schweiz. Pat. Nr. 99054, D. R. P. Nr. 390898 v. 30. Juli 1921, Öst. Pat. Nr. 91688, Engl. Pat. 183817/1921. Das im „Inland Printer“, 1923, S. 831, beschriebene Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten aus Kunstharz und Chromaten ist mit demjenigen E. DOELKERS verwandt.

BALMAINSche Leuchtfarbe, siehe Calciumsulfid.

Bariumcarbonat, kohlen-saures Barium, kohlen-saurer Baryt, Baryum carbonicum, BaCO_3 . Mol.-Gew. 197. Schweres, weißes, wasserunlös. Pulver, lösl. in Mineralsäuren.

Verwendung: Als Zusatz zu Goldtonbädern für purpurbraune Töne und, um den Säuregehalt des Goldchlorids abzustumpfen.

Bariumsulfat, schwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Barium, Schwerspat, lat. Baryum sulfuricum, frz. Sulfate de baryte, Sulfate barytique natif, Blanc fixe, engl. Sulphate of barium, Heavy spath, Blanc fixe, Blüten-spat, Permanent-weiß, Barytweiß, BaSO_4 . Mol.-Gew. 233,5. Das durch Fällung künstlich erzeugte Bariumsulfat soll entweder ein rein weißes, sehr feinkörniges Produkt oder ein weißer, wasserhaltiger Teig sein.

Prüfung: Für die Papierbarytage bestimmte Ware muß rein weiß, säurefrei, chlorfrei, eisenfrei und frei von Bariumsulfid sein, weil sonst darauf befindliche lichtempfindliche Silbersalzemulsionen durch Schwefelwasserstoffeinwirkung schleiern. Schüttelt man eine wässrige Aufschlammung von Bariumsulfat mit Bleiacetatlösung, so darf keine Graufärbung infolge Schwefelbleibildung entstehen. Wegen Prüfung für Barytage siehe J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, S. 140ff. sowie Phot. Ind. 1908, S. 1156, 1462; 1909, S. 90; 1912, S. 313; 1913, S. 1093. EDERS Jahrb. f. Phot. 1909, S. 394; Phot. Wochenbl. 1906, S. 62.

Verwendung: Zur Barytage phot. Papiere, als Stärkeersatz zur Mattierung von Emulsionspapieren, als Unterguß für matte Negativplatten, Filme und Diapositivplatten.

Bariumsulfid, Schwefelbarium, lat. Baryum sulfuratum. BaS . Graue, harte, amorphe Stücke oder graugelbliches Pulver, wenig in Wasser lösl. Die wässrige Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit.

Erkennung: Beim Zutropfen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird Schwefelwasserstoff frei, bei Gegenwart von Schwefelsäure entsteht außerdem ein Niederschlag von Bariumsulfat (Schwerspat).

Verwendung: Zum Schwefeltonen (Braun-tonen) von Entwicklungskopien (R. NAMIAS). Bariumsulfid leuchtet nach vorangegangener Belichtung im Dunkeln orangefarbig (Leuchtfarbe).

Beizfarben, siehe Farbstoffe, f) Beizfarben.

Beizmittel (Beizen), siehe Farbstoffe, f) Beizfarben.

Bengalrosa, siehe Farbstoffe, c) Filterfarbstoffe.

Benzin. Benzin wird bei der Destillation des Erdöls (Rohpetroleums) gewonnen, ist ein Gemisch von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, Siedepunkt 150°C . Außer diesen Kohlenwasserstoffen sind noch Naphthene, d. s. hydrierte Benzolkohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine, Azetylene u. a. m. im Benzin enthalten. Die sogenannten Lackbenzine sieden bei Temperaturen über 150°C . In diesem Zustand bezeichnet man es als Rohbenzin. Durch weitere Destillation wird es in mehrere technisch wertvolle Kohlenwasserstoffe getrennt. Zwischen 40 und 70° destilliert der Petroläther, auch Gasolin genannt, der ein spez. Gew. von $0,64$ bis $0,66$ hat, zwischen 70 und 100°C das eigentliche Benzin mit dem spez. Gew. $0,66$ bis $0,70$ ab. Bei 100 bis 120°C destilliert Ligroin vom spez. Gew. $0,70$ bis $0,72$ ab. Das Putzöl mit dem spez. Gew. $0,72$ bis $0,74$ geht bei 150°C über.

Alle diese Produkte haben den eigenartigen Benzingeruch, sind leicht flüchtig, farblos und sehr leicht brennbar. Die Dämpfe sind mit Luft gemischt explosiv. Benzin ist unlösl. in Wasser, lösl. in Alkohol und Äther. Die Aufbewahrung muß an kühlen Orten stattfinden.

Verwendung: Benzin ist ein gutes Lösungsmittel für Öle, Fette, Harze, Paraffin. Benzinwachslosungen dienen zum Aufquetschen von Bildern zur Gewinnung von Hochglanz. Benzinkautschuklösung stellt man durch mehrtägiges Quellenlassen und Lösen von nicht vulkanisiertem Kautschuk her und verwendet sie als Unterguß im nassen Kollodiumverfahren sowie zur Herstellung des Kautschukentwicklungspapieres für Pigmentdruck. Benzin dient auch als Entfettungsmittel für Öldrucke.

Über Unterscheidung von Benzin und Benzol vgl. EDERS Jahrb. f. Phot. 1915 bis 1920, S. 566. — Vgl. auch SEELIGMANN-ZIEKE, Hdb. d. Lack- u. Firnisindustrie, 3. Aufl., 1923.

Benzoeharz, lat. Resina benzoe, frz. Benjoin, engl. Gum Benjamin, Benzoin. Harz des indischen Benzoebaumes. Im Handel als lose Stücke (Tränen) oder als Mandelbenzoe, meist braun gefärbt, und angenehm aromatisch riechend. Siamtränenbenzoe schmilzt bei 75° C, Mandelbenzoe bei 85 bis 95° C. Das Harz ist lösl. in Alkohol, teilweise lösl. in Aceton, Benzol, Terpentinöl.

Verwendung: Als Zusatz zu Schellackfirnissen nimmt es diesen die Sprödigkeit. Für Negativfirnisse eignet es sich nicht gut, da das Harz bei Sonnenbestrahlung klebrig wird.

Benzol, Steinkohlenbenzin, lat. Benzolum, frz. Benzol, engl. Benzene. C₆H₆. Mol.-Gew. 78. Durch fraktionierte Destillation aus Steinkohlenteer hergestellter Kohlenwasserstoff vom spez. Gew. 0,8846, Siedepunkt 80° C. Farblose, lichtbrechende, leicht bewegliche, vollständig verdunstende Flüssigkeit, die bei 0° C erstarrt und bei + 6° wieder schmilzt. Benzol ist leicht entzündbar und brennt mit stark rußender Flamme. Es ist unlösl. in Wasser, lösl. in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Es ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Asphalt, Wachs, Kautschuk, Guttapercha, Fette, Öle, für Schwefel, Phosphor und Jod. Benzol wird oft mit Benzin verwechselt, kann von diesem aber auf folgende Weise unterschieden werden: 1. Benzin erstarrt bei 0° nicht. 2. In ein Reagenzglas gibt man etwa 2 ccm konz. Salpetersäure, fügt dazu langsam 4 bis 5 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit und erwärmt auf dem siedenden Wasserbade. Wenn die mit 5 bis 10 ccm Wasser versetzte Probe nach bitteren Mandeln riecht, liegt Benzol vor, tritt ein unangenehmer ranziger Geruch auf, Benzin. Der Unterschied zwischen Benzol, Benzin und Spiritus wird nach K. DIETRICH, Phot. Korr., 1915, S. 402, daran erkannt, daß Drakorubinharz (Palmendrachenblutharz) sich in Benzol mit tiefroter Farbe löst, in Benzin unlösl., in Spiritus aber mit wechselndem Farbton lösl. ist.

Verwendung: Für Asphalt- und Kautschuklösungen, für Mattlacke und Firnisse. Für diese Zwecke ist nur reines Benzol verwendbar. Benzoldämpfe, in größeren Mengen eingeatmet, wirken gesundheitsschädlich und betäubend.

SEELIGMANN-ZIEKE, Hdb. d. Lack- u. Firnisindustrie, 3. Aufl., 1923.

Bernstein, Amber, Succinum. Fossiles, hartes, gelbes bis braunes Harz. Bernstein löst sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff erst dann, wenn er vorher geschmolzen wurde. Geschmolzener Bernstein heißt Bernsteinkolphonium.

Verwendung: Für Negativlack, der nur aus den billigen Bernsteinabfällen hergestellt wird.

Bernsteinlack (Bernsteinfirnis), frz. Vernis au succin, engl. Amber varnish. Er wird durch Auflösen geschmolzenen Bernsteins in Terpentinöl und Leinöl gewonnen. Anstriche damit sind sehr hart und widerstandsfähig.

Bienenwachs, siehe Wachs.

Bimsstein, Bimssteinpulver, lat. Lapis pumicis, frz. Pierre ponce, engl. Pumice. Leichte, poröse Stücke vulkanischen Gesteins, bestehend aus 55 bis 75% Kieselsäure, 5 bis 15% Alkalien und 1 bis 2% Wasser.

Verwendung: Schleif- und Poliermittel; zum Mattschleifen von Celluloidfolien, die als provisorische Unterlage für doppelten Pigmentübertrag dienen können, zum Abschleifen von Heliogravureplatten, zur Entfernung hartnäckig haftender Chemikalienflecke an den Fingern.

Bisulfit, siehe Natriumbisulfit.

Blauholz, lat. Lignum campechianum, frz. Bois de campêche, engl. Log wood. Campecheholz, Blutholz. Westindisches, blutrotes bis schwarzes, nach Veilchen riechendes Holz, das eine farblose Verbindung, Hämatoxylin, enthält, die durch Oxydation in den Farbstoff Hämatein übergeht, der mit Alkalien verschiedene Farben gibt. Diese liefern mit Metallsalzen unlösl. Farblacke. Durch Extrahieren des Holzes mit Wasser und Eindampfen gewinnt man den Blauholzextrakt.

Verwendung: Zum Färben von Pigmentdiapositiven und für Beizfarbentbilder.

Blei, lat. Plumbum, frz. Plomb, engl. Lead. Pb. Atomgewicht 207,2. Zweiwertig. Spez. Gew. 11,34 bis 11,37. Schmelzpunkt 327° C. Blei besitzt an frischen Schnittflächen bläulichweiße Farbe, die infolge Oxydbildung rasch in Grau übergeht. Blei ist weich, sehr dehnbar, kann jedoch durch Zusätze gehärtet werden und gibt auf Papier einen grauen Strich. Lösungsmittel für Blei sind Salpetersäure und Essigsäure. Die meisten Bleisalze sind unlöslich. Bleisalzlösungen zeigen saure Reaktion und werden daran erkannt, daß sie mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei und mit Chromatsalzlösungen eine gelbe Fällung von Bleichromat geben. Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze erzeugen weiße, wasserunlösliche Fällungen von Bleisulfat.

Verwendung: Blei wurde früher zur Erzeugung von Druckformen für das WOODBURY-Verfahren und für AUERS Naturselbstdruckverfahren (für Pflanzenabdrücke) verwendet. Es ist ein Bestandteil des Letternmetalls, dient zum Belegen von Tischen für chemische Arbeiten, Wässerungströgen, Ausgüssen in photographischen Dunkelkammern und Arbeitsräumen. Für Röntgenstrahlen ist Bleiblech undurchlässig.

Bleiacetat, essigsäures Blei, Bleizucker, lat. Plumbum aceticum, frz. Acétate de plomb, Sel de Saturne, engl. Acetate of lead. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 379,1. Prismatische, farblose Kristalle mit schwachem Geruch nach Essigsäure. Leicht lösl. in Wasser, lösl. in Alkohol und Glycerin. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Handelsprodukte sind: Rohes Bleiacetat, Plumbum aceticum crudum, und reines Bleisalz, Plumbum aceticum purum.

Erkennung: Eine in Wasser gelöste Probe gibt auf Zusatz von chromsauren Salzen (Kaliumchromat, Kaliumbichromat usw.) einen gelben Niederschlag von Bleichromat (Chromgelb), auf Zusatz von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen einen weißen Niederschlag von Bleisulfat, mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid. Eine alkoholische Lösung des Salzes, mit einigen Tropfen Schwefelsäure erwärmt, muß den Geruch nach Äthylacetat erkennen lassen, wodurch die Anwesenheit der Essigsäure bewiesen ist.

Verunreinigung des Bleiacetats ist selten vorhanden. Es muß in dest. Wasser vollständig und klar lösl. sein; die Lösung darf höchstens etwas opaleszieren. Beim Lösen in Brunnenwasser, welches Kohlensäure, Chloride und oft Sulfate enthält, tritt stets eine mehr oder minder starke Trübung der Lösung infolge Bildung der entsprechenden Bleisalze auf. Eine Bleiacetatlösung, mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) versetzt, muß eine weiße Fällung

von Ferrocyanblei geben. Tritt die Fällung farbig auf, liegt Verunreinigung mit Eisen- oder Kupfersalzen vor.

Bleiacetat muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da es an der Luft Kristallwasser abgibt und Kohlensäure aufnimmt, wodurch eine klare Lösung in dest. Wasser nicht mehr möglich ist. Mit Bleiacetatlösung getränktes Filterpapier ist ein sehr empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoffgas oder Salze des Schwefelwasserstoffes. Bleiacetat ist giftig.

Verwendung: So wie Bleinitrat zur Herstellung von Tonfixierbädern für Chlorsilberauskopierpapiere, in denen es die Tonung beschleunigt.

Bleinitrat, salpetersaures Blei, lat. Plumbum nitricum, frz. Nitrate de plomb, engl. Nitrate of lead, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Mol.-Gew. 331. Farblose, wasserlös. Kristalle. Bei 15°C ist ein Teil Bleinitrat in 2 Teilen Wasser, bei 100°C in 0,7 Teilen Wasser lösl. In Alkohol wenig lösl., in Äther unlöslich.

Erkennung und Prüfung: Trockene Kristalle, in einem Reagenzglas erhitzt, zerspringen unter Knistern, sie dekrepitieren; gleichzeitig entweichen gelbrote Dämpfe, welche der Nachweis für ein salpetersaures Salz sind. Einige Kubikzentimeter Bleinitratlösung, im Reagenzglas mit Schwefelsäure versetzt, geben einen schweren, weißen, unlösl. Niederschlag von Bleisulfat. Bleinitratlösung mit Jodkaliumlösung gibt eine goldgelbe Fällung von Bleijodid. Durch beide Reaktionen wird Blei nachgewiesen. Kupfergehalt ist durch Blaufärbung beim Übersättigen einer wässrigen Lösung mit Ammoniak erkennbar, Eisengehalt durch Rotfärbung beim Versetzen mit Rhodankaliumlösung. Bleinitratlösungen müssen mit dest. Wasser hergestellt werden, da sonst infolge der Anwesenheit von Salzen und Kohlensäure mit Wasser milchig-trübe Lösungen entstehen. Bleinitrat ist ein starkes Gift und muß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Verwendung: In Tonfixierbädern für Chlorsilberauskopierpapiere, im Bleiverstärker nach J. M. EDER und V. TOFF für Raster- und Strichnegative und für Negative nach dem Kollodiumverfahren.

Bleioxalat, oxalsaures Blei, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Pb}$. Mol.-Gew. 295. Es entsteht durch Zufügen von Bleiacetatlösung zur Lösung oxalsaurer Salze als weißes unlösl. Pulver. A. HÜBL empfiehlt den Zusatz dieses Salzes zur Sensibilisierungslösung für Platinpapiere mit kalter Entwicklung, um die Entwicklung zu beschleunigen. Vgl. A. HÜBL, Der Platinruck, 1895, S. 74.

Bleizucker, siehe Bleiacetat.

Blitzlicht, siehe Magnesium und Aluminium.

Blutalbumin, siehe Albumin.

Blutlaugensalz, gelbes, siehe Kaliumferrocyanid.

Blutlaugensalz, rotes, siehe Kaliumferriocyanid.

Braunstein, siehe Mangandioxyd.

Borax, siehe Natriumtetraborat.

Borsäure, lat. Acidum boricum, H_3BO_3 . Mol.-Gew. 62. Weiße, schuppenförmige, sich fettig anfühlende Kristalle. Schwer lösl. in kaltem Wasser (1 Teil in 25 Teilen Wasser von 15°), leicht lösl. in heißem Wasser (1 Teil in 3 bis 4 Teilen). Lösl. in Alkohol und Glycerin, unlösl. in Äther. Borsäurelösungen reagieren schwach sauer. Nachweis wie bei Borax durch die grüne Flammenfärbung. Das Handelsprodukt ist genügend rein; es ist in verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Verwendung: In Tonbädern und bisweilen zum Ansäuern von Fixierbädern.

Brenzkatechin, siehe Entwickler.

Brillantine. Durch Brennen, Mahlen und Schlämmen von Bauxit, einem aluminiumhaltigen Mineral, hergestellt. Rötlich gefärbt. Putzpulver für Glas.

Bromammonium, siehe Ammoniumbromid.

Bromhydrochinon, siehe Adurol (Schering) unter Entwickler.

Bromkalium, siehe Kaliumbromid.

Bromnatrium, siehe Natriumbromid.

Bromöldruckfarben bestehen im wesentlichen aus Lichtdruckfirnis und feinst geschlammten mineralischen Staubfarben.

Bromöldruckfeuchtwasser. Es dient zum Feuchthalten der mit Bromölfarben einzufärbenden Papiere und besteht wie das Lichtdruckfeuchtwasser aus 700 ccm Glycerin, 350 ccm Wasser, 12 g Fixiernatron und 50 ccm Ammoniak, oder nach R. NAMIAS aus 100 ccm Wasser, 100 ccm Glycerin und 4 bis 10 ccm Ammoniak. H. SEEMANN empfiehlt in Phot. Rundsch., 1914, S. 10, eine 10%ige Lösung von geschmolzenem Calciumchlorid.

Bronzelack. Bronzepulver dienen, mit farblosem Lack vermengt, als metallisch glänzender Untergrund für Pigmentdiapositive. EDERS Jahrb. f. Phot., 1902, S. 610 und 1903, S. 558.

Burgunderharz. Brauner Rückstand der Terpentindestillation. Es ist ein Bestandteil der Präparation des Entwicklungspapiers für doppelte Pigmentübertragung und des Ätzgrundes für Kupfer, Zink usw.

Cadmiumbromid, lat. Cadmium bromatum, frz. Bromure de Cadmium, engl. Bromide of Cadmium, Bromcadmium. $\text{CdBr}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Weiße nadelförmige Kristalle, an der Luft verwitternd, bei 100°C 2 Moleküle Wasser, bei 200°C alles Kristallwasser verlierend, beim Erhitzen in Form wasserfreier Schuppen sublimierend. Cadmiumbromid ist sehr leicht lösl. in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther. Vom kristallisierten Salz löst sich bei 15°C ein Gewichtsteil in 0,94 Teilen Wasser, in 3,4 Teilen absoluten Alkohols, in 250 Teilen Äther, in 16 Teilen Alkoholäthergemisch 1:1. Cadmiumbromid wird zur Herstellung von Bromsilberkollodiumemulsionen verwendet. 100 Teilen des Salzes entsprechen 124,8 Teilen Silbernitrat.

Cadmiumjodid, Jodcadmium, lat. Cadmium iodatum, frz. Jodure de cadmium, engl. Jodide of cadmium. CdJ_2 . Mol. Gew. 366,2. Farblose Kristalle oder perlmutterglänzende Schuppen, die am Licht und an der Luft sehr beständig sind. Sehr leicht lösl. in Wasser, Alkohol und Äther, in den erstgenannten Lösungsmitteln ungefähr im Verhältnisse 1:1, in Äther im Verhältnis 1:4,6 lösl.

Erkennung: Beim Übergießen einiger Kristalle mit etwas konz. Schwefelsäure und Erwärmen entweichen Joddämpfe; eine im Wasser gelöste Probe, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, gibt einen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium. Die oft vorkommende Verunreinigung mit Zinkjodid wird nach Versetzen der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum deutlichen Geruch, Abfiltrieren des Niederschlages und Versetzen des Filtrates mit Ammoniak und Schwefelammonium durch eine entstehende weiße Trübung oder Fällung nachgewiesen.

Verwendung: Die Verbindung wird sehr häufig zur Jodierung von Kollodium im nassen Verfahren benutzt. Sie soll verschlossen aufbewahrt werden.

Cadmiumnitrat, salpetersaures Cadmium, lat. Cadmium nitricum. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Mol. Gew. 308,4. Farblose, sehr hygroskopische, wasserlösl. Kristalle. Cadmiumnitrat entsteht in dem zum Silber nasser Kollodiumplatten verwendeten Silberbad durch Umsetzung des Cadmiumjodids mit Silbernitrat, wodurch sich das Silberbad mit Cadmiumnitrat anreichert. Größere Mengen davon geben zur Entstehung dünner Kollodiumnegative Anlaß, weshalb das Silberbad öfters auf seinen Gehalt zu prüfen ist (Argentometer). Das Salz wurde als Sauerstoff abgebende Substanz auch für Blitzlichtpulver verwendet, doch tritt bei solchen Gemischen bisweilen Selbstzersetzung ein.

Calciumcarbonat, kohlen-saures Calcium, kohlen-saurer Kalk, Kalkstein,

Kalkspat, Kreide, lat. Calcium carbonicum, frz. Carbonate de chaux, engl. Carbonate of calcium. CaCO_3 . Mol.-Gew. 100. In der Photographie wird diese Verbindung nur in Form künstlich aus Calciumsalzlösungen und Sodalösung gefällter Kreide verwendet. Schlämmkreide ist nicht so fein wie diese gefällte Kreide. Calciumcarbonat ist wasserunlöslich, löst sich jedoch leicht in Säuren unter Aufbrausen und Kohlensäureentwicklung. Ein glimmender Span, während des Aufbrausens in das Probierrohr gehalten, erlischt: Nachweis von Kohlendioxyd. Eine Lösung von Calciumcarbonat in Essigsäure gibt auf Zugabe von Ammonoxalatlösung eine weiße Fällung von Calciumoxalat: Nachweis von Calcium. Die Kreide wird zum Neutralisieren von Goldtonbädern und zum Reinigen von Glas- und Metallplatten verwendet. Sie darf keine sandigen Bestandteile enthalten, weil diese ein Verkratzen der Platten verursachen würden. Zum größten Teil besteht der Kalkschiefer von Solnhofen — auch Lithographiestein genannt — aus Calciumcarbonat.

Calciumchlorid. Chlorcalcium, salzsaures Calcium, lat. Calcium chloratum, frz. Chlorure de Calcium, engl. Chloride of calcium. CaCl_2 . Mol.-Gew. 111. Chemisch reines Calciumchlorid bildet farblose, 6 Moleküle Wasser enthaltende, ungemein hygroskopische und daher an der Luft bald zerfließende Kristalle, die sich unter starker Abkühlung sehr leicht in Wasser lösen. Ein Teil löst sich in 0,25 Teilen Wasser von 15° C oder in 7,5 Teilen Alkohol. Calciumchlorid wird auch als wasserfreie, schmutziggraue, poröse oder blasige Masse und geschmolzen — in Form harter Stücke — gehandelt.

Erkennung und Prüfung: Hält man über die Mündung eines Reagenzglases, das eine mit konz. Schwefelsäure angesäuerte Lösung enthält, einen in Ammoniak getauchten Glasstab, so bilden sich weiße Nebel von Chlorammonium. Auf Zusatz von Silbernitratlösung zu einer wässrigen Calciumchloridlösung entsteht eine weiße, in Ammoniak leicht lösl. Fällung von Chlorsilber. Beide Reaktionen weisen Chlor nach; Calcium wird durch Zugabe von Ammoniumoxalat zu einer in Wasser gelösten Probe an einem weißen Niederschlag erkannt. Reine Calciumchloridlösung muß neutral reagieren und darf nicht eisenhaltig sein. Eisengehalt gibt sich durch Entstehen eines blauen Niederschlages auf Zusatz einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz und einer braunen gallertigen Fällung nach Zugabe von Ammoniak zu erkennen. Das kristallisierte Salz ist in trockenen Glasgefäßen aufzubewahren, deren Korkverschluß nach jedesmaliger Entnahme mit geschmolzenem Paraffin luftdicht zu vergießen ist. Die anderen Sorten sind ebenfalls tunlichst luftdicht aufzubewahren. Zerflossenes Calciumchlorid läßt sich durch Erhitzen wieder trocknen.

Verwendung: Das kristallisierte Salz dient zur Herstellung von Chlorsilber-Auskopieremulsionen, die beiden anderen technisch reinen Sorten wegen ihrer Eigenschaft, Feuchtigkeit anzuziehen, zum Trocknen von Badeplatten, Pigmentpapieren und zum Trockenhalten von Platinpapieren, die in Blechbüchsen aufbewahrt werden.

Calciumsulfid. Schwefelcalcium, Schwefelkalk, lat. Calcium sulfuratum, frz. Sulfure de Calcium, engl. Sulphide of calcium. CaS . Gelbliches Pulver, das nach starker Belichtung ebenso wie Bariumsulfid, Strontiumsulfid und Zinksulfid im Dunkeln nachleuchtet und, mit Gelatine vermennt und auf Platten gegossen, für die Luminographie, d. i. ein Vervielfältigungsverfahren ohne Kamera, verwendet wird. Bezüglich Verwendung von Leuchtfarben in der Photographie vgl. L. VANINO und S. ROTHSCHILD, Chem. Ztg. 1925, S. 545. EDERS Jahrb. für Phot., 1921 bis 1927, S. 703 bis 705. Es wird auch bisweilen zur Schwefeltonung von Bromsilberbildern benutzt.

Cellit, siehe Acetylcellulose.

Celloidin. Frz. und engl. Celloidine. Farblose glasige Tafeln. In Alkohol und Äther leicht lösl., wobei Kolloidium entsteht, während umgekehrt durch Destillieren des Äthers aus Kolloidium das Celloidin entsteht. Es ist nicht explosiv und daher ohne Gefahr verwendbar.

Verwendung: Als Schichtträger für Chlorsilberauskopieremulsionen auf Papieren und Platten.

Cellon. Cellon ist ein ähnlicher Stoff wie Cellit und dient zur Herstellung von Lacken, die dem Zaponlack ähnlich sind.

Celluloid. Celluloid, Zellhorn, Celluloid, frz. und engl. Celuloide. Die Herstellung des Celluloids geschieht durch Mischen von nitrierter Cellulose mit 30 bis 50% Campher und Erhitzen des Gemenges auf 65 bis 130° C unter hohem Druck. Celluloid ist durchsichtig, meist gelblich gefärbt, elastisch, in warmem Zustand plastisch und daher in Platten und Formen preßbar. Es entzündet sich leicht und brennt mit stark rußender Flamme, die Verbrennungsgase wirken, in größeren Mengen eingeatmet, giftig.

Verwendung: Als biegsamer Schichtträger für lichtempfindliche phot. Schichten, Filme genannt; zur Herstellung von Messuren, Pinzetten, Schalen für phot. Bäder, Vignetten, Zaponlack usw.

Ceresin. Ceresin wird aus Ozokerit, einem in der Natur vorkommenden Paraffin, gewonnen und als Ersatz für Bienenwachs (siehe dort) verwendet.

Ceroxydsulfat, schwefelsaures Cer., $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Cerisulfat. Gelbes bis braunes wasserlösl. Pulver. Die wässrige, mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung wirkt als Abschwächer von persulfatartigem Charakter.

Chinin. In der Rinde der Chinabäume enthaltenes Alkaloid der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Mol.-Gew. 378. In Verwendung stehen das Chlorhydrat, das Sulfat und das Bisulfat des Chinins. Weiße, glänzende Kristallnadeln von sehr bitterem Geschmack. Chinin ist leicht lösl. in Alkohol, Äther, Chloroform, die Salze auch in Wasser. Die wässrigen Lösungen fluoreszieren blau und dienen wegen ihrer Ultraviolettabsorption als Ultraviolettfilter. Solche Lösungen und damit hergestellte Gelatinefilter bräunen sich nach einiger Zeit.

Chinolinfarben finden für Beizfarbenbilder Verwendung, und zwar kommen Chinolingelb, Akridingelb A, Akridingorange, Phosphin und Brillantphosphin 5 A in Betracht. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 428.

Chinolinblau, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Chinon. Benzochinon. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$. Oxydationsprodukt des Hydrochinons.

Gelbe, nadelförmige, stechend riechende Kristalle. Schmelzpunkt 116° C. Leicht lösl. in Alkohol, Äther, schwer lösl. in Wasser. Es ist mit Wasserdampf flüchtig.

Verwendung: Chinon und dessen sulfosaures Natriumsalz schwächen in saurer Lösung Silberschichten wie Ammoniumpersulfat ab, es kann aber auch als Verstärker wirken, wenn ein Alkalichlorid oder -bromid zugegen ist; Chinonlösungen wirken auch brauntonend.

Vgl. A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, Chem. Zeitg. 1911, S. 426.

Chloramin ist nach J. M. EDER, Phot. Ind. 1928, S. 347, in wässriger Lösung ein gutes nicht ätzendes Oxydationsmittel, das einem Hypochlorit entspricht, und als Natriumsalz des Para-Toluolsulfonchloramids aufzufassen. Die Verbindung stellt einen guten Fixiernatronzerstörer dar. Erzeuger: Chemische Fabrik von HEYDEN in Radebeul-Dresden.

Verwendung: In 0,2%iger wässriger Lösung; konzentriertere Lösungen wirken abschwächend.

Chlorammonium, siehe Ammoniumchlorid.

Chloranol, siehe Entwickler.

Chlorhydrochinon, siehe Adurol (Hauff) unter Entwickler.

Chlorcalcium, siehe Calciumchlorid.

Chlorkupfer, siehe Kupferchlorid.

Chlornatrium, siehe Natriumchlorid.

Chloroform, Trichlormethan, lat. Chloroformium, CHCl_3 . Klare, farblose, süßlich-ätherisch riechende Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,5 bis 1,52; Siedepunkt 62° . Es ist leicht flüchtig, wirkt — eingeatmet — betäubend und ist schwer brennbar. Da es im Sonnenlichte Zersetzung erleidet, ist es in dunklen Flaschen aufzubewahren. Zur besseren Haltbarkeit wird es mit 1% Alkohol versetzt. Chloroform ist mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, unlösl. in Wasser. Es ist ein gutes Lösungsmittel für fette Öle, Harze und Kautschuk.

Prüfung: Verfälschung mit Alkohol ist durch das spez. Gew. erkenntlich, ferner dadurch, daß ein Tropfen der Probe in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Reagenzglas Trübung verursacht.

Verwendung: Zur Herstellung von Kaltlacken und Negativlacken.

Chlorwasserstoffsäure, siehe Salzsäure.

Chromsäure, richtig Chromsäureanhydrid, lat. Acidum chromicum, CrO_3 . Mol.-Gew. 100. Braunrote, glänzende Kristalle, hygroskopisch und zu einer braunroten Masse zerfließend. Sehr leicht lösl. in Wasser; Alkohol fällt die Verbindung aus der Lösung aus.

Erkennung: Außer den angegebenen Eigenschaften daran, daß eine Probe, in einer Schale mit Alkohol befeuchtet, sofort starke Rauchentwicklung oder sogar Feuererscheinung bewirkt. Die Chromsäure ist mitunter mit Schwefelsäure verunreinigt und dann für phot. Zwecke unbrauchbar. Der Nachweis wird durch einen weißen Niederschlag, hervorgerufen durch Zusatz von Bariumchlorid zur wässrigen Lösung, erbracht. Chromsäure ist giftig und wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften in mit Glasstopfen gut verschlossenen Glasgefäßen aufzubewahren.

Verwendung: In der Reproduktionstechnik beim Emailprozeß und als Zusatz zu Auskopieremulsionen, um sehr hart kopierende Papiere zu erzielen (Rembrandtpapier). Ferner zum Ausbleichen von Entwicklungskopien.

Citronensäure, lat. Acidum citricum, frz. Acide citrique, engl. Citric acid. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4(\text{OH}) \cdot (\text{COOH})_3$. Mol. Gew. 210,08. Schmelzpunkt zwischen 100° und 135° C. Farblose, oft schwach gelbliche Kristalle mit angenehm säuerlichem Geschmack. Ein Teil Citronensäure ist in 0,75 Teilen kaltem Wasser, in 6,5 Teilen siedendem Wasser, in 1,5 Teilen 80%igem Alkohol bei 15° C sowie in 50 Teilen Äther lösl. Sie ist in vielen Früchten, wie Zitronen, Preiselbeeren usw. enthalten und wird aus den erstgenannten gewonnen. Handelssorten: Citronensäure, rein kristallisiert; in Stücken; in Pulverform; chemisch rein, kristallisiert; doppelt gereinigt, kristallisiert; doppelt gereinigt, Pulver. Die Salze der Citronensäure heißen Citrate.

Erkennung und Prüfung: Erhitzt man einige Citronensäurekristalle in einem Probierrohr mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich zuerst Ameisensäure, dann Kohlendioxyd und Aceton. Ein Teil der Citronensäure verkohlt, die Kohle reduziert die Schwefelsäure, weshalb auch Schwefeldioxyd aus dem Reagenzrohr entweicht. Diese Reaktion tritt auch bei Weinsäure und Oxalsäure auf. Aus einer neutralisierten Citronensäurelösung fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung ein weißer Niederschlag von Silbercitrat aus, der in Salpetersäure und Ammoniak lösl. ist. Erhitzt man die ammoniakalische Lösung auf 60° C, so entsteht im Gegensatz zu Weinsäure kein Silberspiegel, dieser tritt vielmehr erst beim Kochen auf. Citronensäure unterscheidet sich von Weinsäure auch dadurch, daß eine Probe von Citronensäure, mit starker Kalilauge übergossen, klar bleibt, eine Weinsäureprobe, auf gleiche Art behandelt, aber einen weißen Niederschlag gibt.

Ein weiterer, sehr empfindlicher Nachweis von Weinsäuregehalt besteht darin, daß die gepulverte Citronensäure, mit einer schwach sauren Lösung von Ammoniummolybdat und 1 bis 2 Tropfen Wasserstoffsperoxyd versetzt, Blaufärbung gibt. Bariumchlorid und Calciumchlorid geben mit Citronensäure im Gegensatz zu Weinsäure keine Fällung. Kalkwasser, im Überschuß zu neutraler Citronensäurelösung gefügt, gibt keinen Niederschlag, beim Erwärmen fällt jedoch weißes Calciumcitrat aus, das sich beim Abkühlen fast ganz auflöst. Bleiacetatlösung gibt mit Citronensäurelösung einen weißen Niederschlag von Bleicitrat. Da Citronensäure und Citrate bisweilen mit Oxalsäure, Gips und Schwefelsäure verunreinigt sind, ist eine Prüfung auf diese Verunreinigungen angezeigt. Oxalsäuregehalt liegt vor, wenn Citronensäurelösung mit Calciumchloridlösung einen bemerkenswerten Niederschlag gibt. Gipsgehalt (Calciumsulfat) wird daran erkannt, daß beim Zufügen von Ammonoxalatlösung zur Citronensäurelösung eine weiße Fällung von Calciumoxalat entsteht, geringe Trübung ist unschädlich. Entsteht auf Zusatz von Bariumchloridlösung und etwas Salzsäure zu einer 10%igen Citronensäurelösung ein nennenswerter Niederschlag, so enthält die Säure Schwefelsäure oder deren Salze. Blei- und Kupfergehalt wird an der auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser auftretenden Braunfärbung erkannt. Die Stärke der Citronensäure prüft man auf folgende Art: 1 g Citronensäure wird in 40 bis 50 ccm Wasser gelöst und mit Lackmuslösung bis zur schwachen Rotfärbung versetzt. Nun werden 1,25 g doppeltkohlensaures Natron allmählich in die Lösung eingetragen (Umrühren); nach jeder Zugabe wird gewartet, bis die Gasentwicklung aufhört. Die Säure hat normale Stärke, wenn erst nach Zugabe allen doppeltkohlensauren Natrons die rote Färbung in Blau umschlägt. Über Volumgewichte von Citronensäurelösungen siehe J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 255ff. Ersatz der Citronensäure durch Phosphorsäure oder Glykolsäure. Prüfung auf Weinsäure und Zucker: 1 g Citronensäure und 10 ccm konz. Schwefelsäure werden in einer Reibschale gemischt, in ein Reagenzglas gegossen und eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die Mischung darf sich nur gelb, aber nicht braun färben.

Verwendung: Für die Herstellung von Auskopier- und Entwicklungspapieren, als Konservierungsmittel für Eisenentwickler, Pyro- und Hydrochinonentwickler, zur Entfernung von Gelbschleiern von Negativen, die mit Pyro entwickelt wurden, für Kupfertönbäder, im Ozobromverfahren. Sensibilisierte Chromatgelatineschichten sind haltbarer, wenn zur Bichromatlösung Citronensäure oder Citrate zugefügt werden. Nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 489 bewirkt Citronensäure im Kopierverfahren mit Leukofarbstoffen eine Verzögerung des Ausbleichens.

Citronensaures Eisenoxydammoniak, siehe Ammoniumferricitrat.

Cyanin, siehe Chinolinblau unter Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Cyaninfarbstoffe, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.

Dammarharz, lat. Resina Dammar, frz. Resine de dammar, engl. Dammar gum. Harz der ostindischen *Dammara orientalis*. Gelbliche bis bräunliche, auch weingelbe, durchsichtige, tropfenförmige Stücke verschiedener Größe. Zwischen den Fingern gehalten wird das Harz klebrig. Lösl. in Chloroform, Aceton, Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff, in Alkohol und Äther oft nur unter Hinterlassung eines Bodensatzes. Spez. Gew. 1,04 bis 1,12. Schmelzpunkt 120 bis 150°. Im Handel existieren verschiedene Sorten. Die Härte ist gering, es ist härter als Kolophonium, weicher als die Kopale und Mastix. Die Bruchflächen sind muscheliger und glasglänzend. Verwendung als Bestandteil der Präparation der

Entwicklungspapiere für Pigmentdruck, für die Herstellung von Mattolein sowie verschiedener Lacke und Firnisse.

Desensibilisatoren, siehe Farbstoffe, b).

Dextrin, auch Stärkegummi genannt, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3H_2O$. Im Handel amorph in Stücken oder Pulver. Reines Dextrin ist geruch- und geschmacklos. Die wässrige Lösung ist klebrig. Tonerdesalze vermehren die Klebrigkeit. Dextrin-Bichromatgemische sind lichtempfindlich, bleiben aber im Gegensatz zu Chromatgummigemischen nach erfolgter Belichtung wasserlöslich.

Verwendung: Dextrin wird oft als Ersatz für Gummi arabicum zu Klebezwecken verwendet, außerdem beim Einstaubverfahren, in der Photolithographie und zur Herstellung phot. Umdruckpapieres.

Diamidotoluol. Diamidotoluol oder Toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$. Das Chlorhydrat verhindert in 1%iger wässrig-alkoholischer Lösung (4:1) die Solarisation, wenn belichtete Platten vor der Entwicklung darin behandelt werden. La Phot., 1914, S. 95.

Diazoanhydride. Sie dienen zur Herstellung von Kopierpapier für Lichtpauszwecke, z. B. Ozalidpapier von G. KÖGEL. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 470, 479 bis 488, und Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 228ff.

Dichloräthylen, $C_2Cl_2H_2$. Spez. Gew. 1,278. Siedepunkt $54^{\circ}C$. Es dient zum Entfetten von Öl- und Bromöldrucken und zur Herstellung von Kautschuklösungen. Dichloräthylen ist lichtempfindlich, daher im Dunkeln aufzubewahren.

Dinatriumphosphat, siehe Natriumphosphat.

Diomet, siehe Amidol unter Entwickler.

Dolmi, siehe Amidol unter Entwickler.

Drachenblutharz, lat. Resina Draconis, frz. Sang-Dragon, engl. Dragons Blood. Drachenblutharz wird hauptsächlich aus den Früchten des Calamus Draco (Sumatra) gewonnen. Im Handel ist es als Kuchen oder in Stangen von dunkelbraunroter Farbe erhältlich. Unter den Handelssorten sind sumatranisches, indisches, ostindisches und Palmendrachenblutharz zu unterscheiden. Die reinste und beste Sorte heißt Tränendrachenblut. Es ist auch in Kugeln von 2 bis 4 cm, als Körnerdrachenblut und in Stangen von 1,5 bis 2 cm Dicke erhältlich. Die besten Sorten sind blutrot, mindere heller, erstere geben an rauhen Flächen gerieben einen dunkelroten, letztere einen ziegelroten Strich. Spez. Gew. etwa 1,2. Schmelzpunkt zirka $70^{\circ}C$. Das Harz ist spröde, leicht lösl. in Alkohol, Benzol, Chloroform, Terpentin. Unlös. in Petroläther und Aceton.

Verwendung: Zur Herstellung roter Pigmentpapiere; wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Ätzmittel zur Erzeugung von Deckfirnissen für die Zinkographie und statt des Kolophoniums zum Einstauben mit fetter Farbe eingewalzter Zinkätzungen. Lösungen von Drachenblut in Terpentinöl dienen als Retuschierfarben. SEELIGMANN-ZIEKE, Hdb. d. Lack- und Firnisindustrie, 3. Aufl., 1923.

Ebonit, Hartgummi, schwarze glänzende Masse. Wird Kautschuk mit 30 bis 60% Schwefel vermengt und bei einer Temperatur von $150^{\circ}C$ zweckentsprechend behandelt, so entsteht eine hornartige Masse, das Ebonit. Es dient in der Photographie zur Herstellung unzerbrechlicher Schalen, zur Herstellung von Platten zum Aufquetschen von Bildern für Hochglanz und als provisorische Unterlage für Pigmentbilder.

Echtrot D, siehe Farbstoffe, c) Filterfarbstoffe.

Edinol, siehe Entwickler.

Eikonogen, siehe Entwickler.

Einstaubfarben. Einstaubfarben sind Farbpigmente, die auf Gelatine nicht gerbend wirken dürfen und lichtecht sein müssen. Gepulverte Emailfarben

sind zur Herstellung eingebrannter Emailbilder verwendbar. Einstaubfarben sind z. B. gewöhnlicher Flammruß, feinst gepulverte Holzkohle, Graphit, Ultramarinblau, Sepia, Gold- und Silberbronze, fein gepulverte Magnesia, Asphalt, Drachenblut, künstlich gefärbtes Stearin.

Verwendung: In der Emailphotographie, in der Anthrakotypie.

Einstaubfarben für den BURI-Druck. E. BURI, Chem. Zentralbl., 1925, I, S. 2524. Das engl. Pat. 228 187/1925 sieht die Verwendung von Torf, Lykopodium, Holzkohle, Mineralfarben, Bister usw. als Einstaubfarben vor. R. NAMIAS, II progr. fotogr. 1915, S. 143. Sc. et Ind. Phot., 1924, S. 172.

Eisenblech, emailliertes, dient als Schichtträger im Ferrotyp-Kollodiumverfahren (Schnellphotographie) und für Pigmentbilder. Die Eisenblechplatten sind mit schwarzem oder schokoladebraunem Eisenlack überzogen. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 2, 2, 3. Aufl., S. 173.

Eisenfirnis, alkoholischer, ist eine Lösung von Asphalt in Terpentinöl und Alkohol und findet bei der Vervielfältigung negrographischer Lichtpausen mittels lithographischen Umdruckes als Druckfarbe Verwendung. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 463.

Eisensalze und Eisenverbindungen, siehe Ferri- und Ferroverbindungen.

Über ihre Verwendung im Lichtpausenverfahren, beim Sepiaprozeß usw. siehe E. J. WALL, Amer. Phot. 1922, S. 677 bis 688, S. 766 bis 774 und J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 1.

Eisessig, siehe Essigsäure.

Eiweiß, siehe Albumin.

Elemiharz, Ölbaumharz, lat. Resina Elemi, frz. Gomme élémi, engl. Elemi gum. Von den zwei Sorten Elemi ist die brasilianische und westindische gelbgrün bis schmutziggelb, fest, geschmeidig, leicht schmelzbar, die andere dickflüssig bis wachsartig (Manila-Elemi). Im Handel ist hauptsächlich Manila-Elemi erhältlich; es ist leicht lösl. in Alkohol, Chloroform, Terpentinöl.

Verwendung: Elemizusatz macht Lacke und Firnisse geschmeidig. Es dient auch als Zusatz zu lithographischen Umdruckfarben, ferner, in Terpentinöl gelöst, zum Durchsichtigmachen von Papiernegativen und Originalen für Lichtpausen.

Elkonal, siehe Brenzkatechin unter Entwickler.

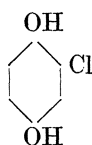
Elon, siehe Metol unter Entwickler.

Entwickler. Unter phot. Entwicklersubstanzen versteht man Stoffe, welche belichtetes Halogensilber zu Silber reduzieren. Man unterscheidet sogenannte anorganische Entwickler, z. B. Eisensulfat, und sogenannte organische Entwickler. Letztere finden die weitaus häufigere Anwendung und sind Abkömmlinge (Derivate) des Benzols und Naphthalins.

Literatur: M. ANDRESEN in J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 3, S. 328. — E. EDERS Jahrb. f. Phot. 1904, S. 133, 1915 bis 1920, S. 389. — E. VALENTA, Phot. Korr. 1917, S. 269. — A. LUX, Phot. Korr. 1921, S. 216. — Weiter siehe auch E. VALENTA, Phot. Chemie und Chemikalienkunde, Bd. 2, 2. Aufl., 1922. — L. LOBEL und L. I. BUNEL, Bull. Soc. franç. Phot. 13, S. 143. Chem. Zentralbl. 1926, II, S. 1724. — A. HÜBL, Phot. Korr. 1926, S. 1 und S. 183. — H. THIBEAUD, Rev. Franc. Phot. 8, S. 53. — Über Prüfung organischer Entwickler vgl. H. T. CLARKE, Journ. Ind. and Engin. Chem. 10, 1918, S. 891 bis 895. Ref. im Chem. Zentralbl. 1919, II, S. 710. — Einen Beitrag zur Theorie der organischen Entwickler bietet u. a. B. HOMOLKA, Phot. Korr. 1919, S. 387 bis 391. — Über die Löslichkeit von Entwicklersubstanzen vgl. G. KAIL, Phot. Korr. 1919, S. 271. — Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den phot. Entwicklern unterrichtet A. SEYEWETZ, Chimie et Industrie, 3, S. 28 bis 32. Ref. Chem. Zentralbl. 1920, II, S. 747. — Über die chem. Untersuchung der Entwicklungsbäder vgl. R. NAMIAS,

Il progresso fotografico 1915, S. 276. Ref. Chem. Zentralbl. 1923, II, S. 552. — Über die Fluoreszenz der wichtigsten phot. Entwickler (zur Unterscheidung derselben) vgl. A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, Bull. Chim. Franç. 1925, Bd. 37, S. 700. — Untersuchung von Entwicklern und deren Verfälschungen: B. F. CLARKE in Abridg. scient. Publ. from the Research Laboratory of the Kodak Co., Bd. 3, S. 112. — E. VALENTA, Phot. Korr. 1920, S. 150. — Über Reaktionen von Entwicklereinstoffen mit einer komplexen Phosphormolybdänwolframsäure: N. BEZSSONOFF, Rev. franc. Phot. 1921, S. 98, und Compt. rend. 1921, Bd. 173, S. 404. — Charakteristische Reaktionen auf Entwicklereinstoffe: A. ROSSI, Phot. Chronik 1924, S. 284, und Rev. Fot. Ital. 1923. — Bestimmung von Paramidophenol bei Gegenwart von Metol: W. F. A. ERMEN, Chemistry and Ind., Bd. 42, S. 538. Ref. i. Chem. Zentralbl. 1923, IV, S. 187. — Erkennen einiger Entwicklereinstoffe: Brit. Journ. of Phot. 1925, Ref. i. Phot. Nachrichten 1925, S. 311. — Reaktionen einiger Entwickler: Phot. Ind. 1924, S. 530.

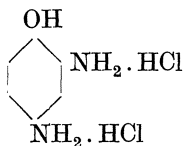
1. Adurol, Chlorhydrochinon. Farblose Kristallblättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 103° C, die in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht lösl. sind. Adurol wird von konz. Schwefelsäure aus seiner konz. Lösung in Kristallform gefällt und läßt sich bei Anwesenheit von Ätzalkalien nicht durch Äther ausschütteln. Dies ist erst nach dem Ansäuern möglich. Oxydationsmittel führen Chlorhydrochinon in Chlorchinon vom Schmelzpunkt 57° C über. Außer dem Chlorhydrochinon, das von der Firma J. HAUFF in Feuerbach bei Stuttgart erzeugt wird, war auch Bromhydrochinon, von der Firma E. SCHERING erzeugt, unter dem Namen Adurol im Handel. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° C, es ist leicht lösl.



in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, leicht in heißem. Aus der konz. Lösung wird es durch konz. Schwefelsäure in langen Nadeln gefällt. Von Äther wird es erst nach dem Ansäuern aufgenommen und erstarrt nach dem Verdunsten desselben viel langsamer als auf gleiche Weise behandeltes Hydrochinon. Oxydationsmittel verwandeln Bromhydrochinon

in Bromchinon vom Schmelzpunkt 55 bis 56° C. Sowohl Adurol-HAUFF als auch Adurol-SCHERING sind gegen tiefe Entwicklertemperatur weniger empfindlich als Hydrochinon.

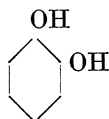
2. Amidol. Chlorhydrat des 2-4-Diaminophenols, Acrol (EASTMAN), Dolmi, Diomet (WHITEHAND Co. in Croydon, England). Farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen und leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther lösl. sind. Konz. Salzsäure fällt Amidol aus seiner wässrigen Lösung. Natriumsulfit enthaltende Amidollösung wird auf Zusatz von Pottasche blau, mit Ätzalkalien bordeauxrot. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung intensiv rot, durch Eisenvitriol rosenrot, durch Ferricyankalium rot und geht allmählich in Braun über. Bei der Oxydation entsteht kein Chinon. Amidol benötigt zur Entwicklungsbeschleunigung kein



Alkali, da die beiden Amidogruppen infolge ihrer basischen Eigenschaft die Rolle des Alkalis übernehmen. Die Abwesenheit des Alkalis verhindert das bei den übrigen Entwicklern in heißen Gegenden unangenehme Quellen der Gelatine und macht den Amidolentwickler für die Tropen und als Entwickler für den Bromöldruck sehr geeignet. 0,02%ige Amidollösung wirkt desensibilisierend. Vgl. LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr., 1917, S. 281; Phot. Ind., 1915, S. 192, und ebenda, 1921, S. 39.

3. Brenzkatechin. Pyrokatechin, Dinol, Elkonal, Kachin, Orthodioxylbenzol. Farblose Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 104°. Leicht lösl. in Wasser, Alkohol und Äther. Säuren geben keine charakteristische Reaktion. Bei Anwesenheit kaustischer Alkalien läßt sich Brenzkatechin nicht durch Äther aus-

schütteln, dies ist erst nach dem Ansäuern der Fall. Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung zu einer wässrigen Brenzkatechinlösung gibt smaragdgrüne Färbung, die durch Sodazusatz violettrot wird. Bei der Oxydation entsteht kein Chinon. Nach B. EISNER, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, Abt. IIb, Bd. 128, 1919, S. 107, gibt Brenzkatechin in wässriger Lösung mit Ätzbaryt einen Niederschlag von perlmutterglänzenden, silbergrauen Blättchen ($C_6H_4O_2Ba \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$). Auch eine 1%ige Lösung gibt noch den Niederschlag, den Resorcin und Hydrochinon nicht geben.

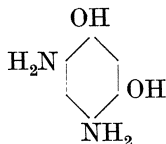


Verwendung: Mit Natriumsulfit, kohlensauen Alkalien oder Ätznatron entwickelt es sehr klar. Brenzkatechin hat dieselben Eigenschaften wie Pyrogallolentwickler, ohne dessen Nachteile wie Giftigkeit und geringe Haltbarkeit zu besitzen und Negative braun zu verfärben. Ohne Natriumsulfit als Entwickler verwendet, gerbt es die Gelatineschicht sehr kräftig und wird im KOPPMANN-Verfahren (siehe EDER, Ausf. Hdb. f. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 394 bis 403) als gerbender Entwickler angewandt. Derartige Negative lassen sich mit heißem Wasser auswaschen, ohne daß Schmelzen der Gelatine zu befürchten wäre. Nach EDER, ebenda, S. 515 bis 517, eignet sich Brenzkatechin auch für chromogene Entwicklung von Halogensilber-Emulsionsschichten. Brenzkatechinentwickler ist gegen Fixiernatron sehr wenig empfindlich und wurde mit diesem zum gleichzeitigen Entwickeln und Fixieren benutzt.

4. Chloranol. Verbindung von Adurol mit Metol, welche von LUMIÈRE & JOUGLA in den Handel gebracht wird. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 100° C. In kaltem Wasser im Verhältnis 1 : 50 lösl.; leicht lösl. in Alkohol und Aceton. Durch Säuren wird es in das der Säure entsprechende Salz des Methylparaminophenols und in das durch Äther extrahierbare Adurol gespalten. In Alkalien ist Chloranol leichter als im Wasser lösl. Seine wässrige Lösung wird unter späterer Bildung eines violetten Niederschlages mit Salpetersäure gelb, mit Eisenchlorid braun. EDERS Jahrb. f. Phot., 1915 bis 1920, S. 388; Brit. Journ. of Phot., 1914, Col. Phot. Suppl., S. 26.

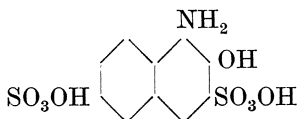
5. Diaminoresorcin. Chlorhydrat des Diaminoresorcins.

Rhombische Tafeln, die sich beim Erhitzen — ohne zu schmelzen — zersetzen, in Wasser leicht, in Alkohol und Äther schwer lösl. sind. Konz. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung das Chlorhydrat aus. Kaliumcarbonat fällt die wässrige sulfithaltige Lösung gelbbraun, Ätzalkalien blau, Eisenchlorid und Ferricyankalium braun bis violett, Eisenvitriol rosa. Die Substanz ist als Chlorhydrat ein energischer, infolge der zwei Aminogruppen (NH_2) ohne Alkali verwendbarer Entwickler und wurde von F. FUHRMANN als Entwickler im Bromöldruckverfahren empfohlen. (Phot. Rundsch., 1913, S. 264.)



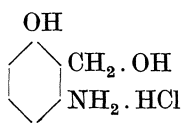
6. Diogen. Aminonaphtholdisulfosaures Natrium.

Farblose bis gelbliche, nach Schwefeldioxyd riechende Nadeln, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzen, in kaltem Wasser etwas schwer, in warmem Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlösl. sind. Die freie Säure wird durch Mineralsäuren aus der wässrigen Lösung nicht abgeschieden. Schwefligsaure, kohlensaure und kaustische Alkalien geben leicht lösl. Salze. Aus der gelbgefärbten Lösung wird das Diogen durch Mineralsäuren wieder abgeschieden. Bei der Oxydation entsteht kein Chinon. An der Luft und im Licht wird Diogen grau. Es wird jetzt nur selten verwendet.



7. Edinol, salzsaurer Aminooxybenzylalkohol.

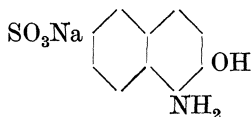
Braunes, bei 142° C schmelzendes Pulver; sowohl dieses als auch die freie Base sind leicht wasserlöslich. Ammoniumbichromatlösung erzeugt rasch zunehmende starke Rotviolett-färbung, was auch bei Kaliumpermanganatlösung der Fall ist. Auf Zusatz von Chlorkalklösung erfolgt — anders als beim Paramidophenol — nur eine mehr oder minder starke leichte Trübung. Bei der Oxydation entsteht kein Chinon. Edinol



eignet sich auch zur Brauentwicklung von Chlorbromsilberschichten.

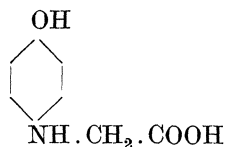
8. Eikonogen, Aminonaphtholsulfosaures Natrium, frz. Iconogène.

Tafelförmige Kristalle, die bei 110° C ihr Kristallwasser verlieren und sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich, fast unlöslich in Alkohol und Äther. In Bisulfit unlöslich. Durch Mineralsäuren wird aus der wässrigen Lösung die Aminonaphtholsulfosäure kristallin abgeschieden. Eikonogenlösung färbt sich mit Alkalien goldgelb, mit Ammoniummolybdatlösung tritt bei Kälte Violett-färbung, beim Kochen Rot- und später Rotbraunfärbung auf. Kaliumpermanganatlösung wird durch Eikonogen entfärbt. Bei der Oxydation entsteht kein Chinon. Als Entwickler wird es oft mit Hydrochinon kombiniert.

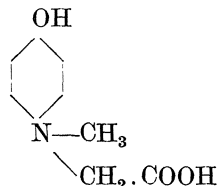


9. Glyzin. Paraoxyphenylglaminoessigsäure. Iconyl.

Weißer bis gelblicher Kriställchen, die sich beim Schmelzen zersetzen. In Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich. Mit Mineralsäuren entstehen wasserlösliche Salze, mit Essigsäure nicht; in Bisulfit ist es unlöslich. Leicht löslich in schwefligsauren, kohlen-sauren und kaustischen Alkalien. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Kohlen-säure Chinon. Dieser Entwickler ist gegen Oxydation mit Luft wenig empfindlich, gibt sehr klare



Negative und eignet sich in großer Verdünnung zum Brauentwickeln von Chlorbromsilberpapieren. Mit dem Glyzin verwandt ist das

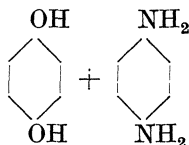


10. Paraoxyphenylmethylglyzin.

Weißes, kristallines Pulver, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther. Mit diesem Entwickler lassen sich konzentriertere Lösungen als mit Glyzin herstellen, da es leichter im Wasser löslich ist. Vgl. E. VALENTA, Phot. Korr., 1915, S. 90.

11. Hydramin. Verbindung von Hydrochinon mit Paraphenylendiamin.

Weißer, bei 194° bis 195° C schmelzende Blättchen. In kaltem Wasser und Äther wenig löslich, leicht löslich in Alkohol. Durch Säuren ist es in die den Säuren entsprechenden Salze des Paraphenylendiamins und in das durch Äther ausschüttelbare Hydrochinon trennbar. Es ist in Alkalien leicht löslich; die wenig gefärbten Lösungen werden an der Luft langsam braunrot. Hydraminlösung wird mit Eisenchloridlösung über Grün und Braun violett. Mit Ferricyankalium und Eisenvitriol erfolgt eine braune Fällung.



12. Hydrochinon, Paradioxybenzol, Quinol.

Weißer glänzender Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 169° C. In heißem Wasser leicht, in kaltem etwas schwer löslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Es

ist aus seiner sauren Lösung mit Äther ausschüttelbar, aus der alkalischen erst nach dem Ansäuern. Auf Zusatz von Eisenchloridlösung zur Hydrochinonlösung tritt Braunfärbung, auf Zusatz von Salpetersäure Dunkelrotfärbung, dann Gelbfärbung auf. 1 Teil konz. Schwefelsäure und 1 Teil Kaliumbichromat, in 20 Teilen Wasser gelöst, oxydieren Hydrochinon zu Chinon, das an seinem stechenden Geruch erkannt wird. Verwendung des Chinons siehe unter Chinon.



Hydrochinon wird vielfach mit Metol zum sogenannten Metol-Hydrochinon-Entwickler kombiniert.

Die Braunfärbung der Fingernägel durch Entwickler wird nach Phot. Chronik 1926, S. 145, durch Eintauchen der Hände in verdünnte Essigsäure und nachheriges Waschen mit Wasser beseitigt. Die Essigsäure entfärbt die braunfärbenden Oxydationsprodukte der Entwickler.

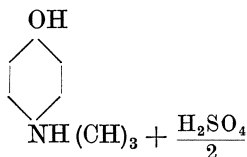
Das Entfernen von Hydrochinonflecken geschieht nach Photo-Revue 1926, S. 13, mit einem Gemisch von 50 ccm Salzsäure, 10 g Oxalsäure, 10 ccm Phosphorsäure, 1000 ccm Wasser; diese Lösung wirkt bereits nach kurzer Anwendung und ist für die Haut nicht schädlich. Nachher folgt Waschen in Wasser.

13. Metochinon. Frz. Metoquinone, in Amerika auch Quinoma genannt, von LUMIÈRE & JOUGLA in den Handel gebracht, eine Verbindung von 2 Molekülen Metolbase mit 1 Molekül Hydrochinon. Nicht zu verwechseln mit Metol-Hydrochinon, das ein Gemisch ist.

Weißes, bei 135° C schmelzendes Kristallpulver, das in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter und in Alkohol leicht lösl. ist. Durch Säuren wird es in Metol und Hydrochinon zerlegt; das Hydrochinon ist dann mit Äther ausschüttelbar. In Alkalien ist es leicht lösl. Metochinonlösung färbt sich unter allmählicher Bildung eines Niederschlags mit Salpetersäure gelb, mit Eisenchlorid braun; das gleiche tritt mit Ferricyankaliumlösung ein. Auf Eisenvitriolzusatz ergibt sich Grünfärbung; später tritt ein brauner Niederschlag auf.

14. Metol. Schwefelsaures Methylparamidophenol. Elon (EASTMAN KODAK Co.), Fotal, Agenol, Adilol, Metagol, Monomet, Phenomet, Detektol, Pertol.

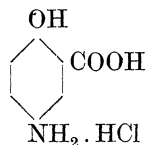
Farblose bis schwachgelbliche Kristallnadelchen, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, zersetzen. Die freie Metolbase schmilzt bei 87° C. Metol ist leicht lösl. in Wasser. Bei der Herstellung von Metolentwicklern muß stets zuerst das Metol gelöst werden, dann erst das Natriumsulfit und das Alkali, widrigenfalls das Metol als schwer lösl. Niederschlag ausgeschieden wird. Es ist in Alkohol und Äther schwer lösl. Mit Säuren gibt es keine charakteristische Reaktion. In wässrigen, Natriumsulfit und Carbonate enthaltenden, Metollösungen ist es als freie Base enthalten, die sich mit Äther ausschütteln läßt. Ist der Äther verdunstet, bleibt die freie Base als ölige Flüssigkeit zurück und erstarrt nach einiger Zeit zu Kristallnadeln. Metol wird auf Zusatz von Salpetersäure rot, mit Eisenchlorid rotbraun, mit Ferricyankalium gelbrot und gibt mit Eisenvitriol keine Reaktion. Wässrige Metollösung, zuerst mit verd. Schwefelsäure und dann mit eisgekühlter Kaliumnitritlösung versetzt, scheidet feine Nadeln von Nitrosometol aus. Metol wird sehr häufig mit Hydrochinon kombiniert. Manche Photographen sind gegen Metol empfindlich; an ihren Händen bilden sich Geschwüre, deren Heilung sehr langwierig ist. Als Vorbeugungsmittel wird empfohlen, nach dem Entwickeln



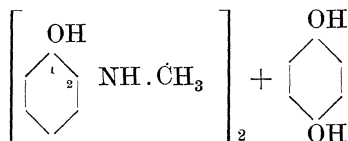
die Hände und Handgelenke gründlich mit schwachem Essigwasser und Bürste zu reinigen, wodurch das Alkali des Entwicklers neutralisiert wird. Die getrockneten Hände werden mit verdünntem Glycerin eingerieben.

15. Neol. (J. HAUFF u. Co. G. m. b. H., Feuerbach bei Stuttgart.) Salzsäure Paraminosalicylsäure.

Leicht lösl. in Wasser, in welchem sich nach kurzer Zeit die freie Säure abscheidet. Durch konz. Salzsäure wird die Verbindung aus der wässrigen Lösung gefällt. Lösl. in überschüssigen kohlen-sauren und kaustischen Alkalien. Mit Eisenchloridlösung entsteht Rotfärbung. Dieser Entwickler wird bei Negativen mit besonders großen Lichtkontrasten verwendet. Vgl. LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr., 1920, S. 270.



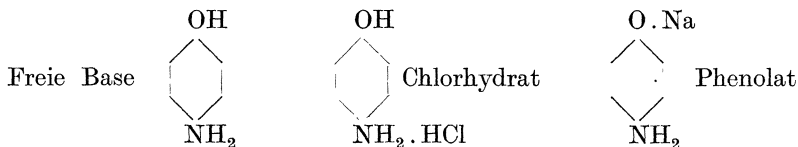
16. Ortol. Gemisch von Methylorthoaminophenolsulfat mit Hydrochinon. Kristallines, leicht in Wasser lösl. Pulver. In Alkohol teilweise lösl., da nur



das Hydrochinon in Lösung geht. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht neben Chinon eine tief bordeauxrote Färbung. Nach H. C. CROSS, Phot. Ind., 1917, S. 112, ist dieser Entwickler zur Erzeugung warmbrauner Töne auf Entwicklungspapieren und Diapositiven geeignet.

17. Paraamidophenol. Paramidophenol, Paraminophenol, Paranol, Kodolon (EASTMAN KODAK Co.).

Die Verbindung (freie Base), bildet zwei Reihen von Salzen. Die eine, das Chlorhydrat (salzsaures Salz), fällt aus der konz. wässrigen Lösung der Base durch Salzsäure aus (Kodolon-Entwickler der EASTMAN KODAK Co.), die andere, das sogenannte Phenolat, bildet sich, indem durch Ätzalkalien das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) durch Natrium, Kalium oder

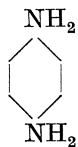


Lithium ersetzt wird. Die freie Base schmilzt bei 184° C und ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Base und deren Salze sind farblose Kriställchen. Das Chlorhydrat zersetzt sich beim Erhitzen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösl., das Phenolat ist flüssig. Durch schweflige-saure und kohlen-saure Alkalien wird die freie Base aus konz. Lösungen abgeschieden. Bei der Oxydation entsteht leicht Chinon. Zusatz von Chlorkalk zu einer mit etwas Salzsäure versetzten Paraminophenollösung bewirkt Violettfärbung; setzt man weiter Chlorkalklösung zu, so tritt Ausscheidung gelber Chinonchlorimid-flocken ein. Eisenchloridlösung gibt in Violett übergehende Rotfärbung. Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt. Paraminophenollösung, mit Ammonium-molybdatlösung gekocht, gibt himmelblaue Färbung. Paramidophenolentwickler vom Phenolatcharakter sind unter dem Namen Rodinal, Unal, Perinal, Azol (in Amerika Aktinol, Citol, Certinol, Kalogen) im Handel.

18. Paraphenylendiamin.

Die freie Base, weiße bis graue Blättchen, schmilzt bei 140° C, während sich das salzsaure Salz (Chlorhydrat) beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt. Erstere ist leicht lösl. in Wasser, Alkohol und Äther, letzteres leicht

lösl. nur in Wasser, schwer in Alkohol und unlösl. in Äther. Aus der konz. wässrigen Lösung der freien Base scheidet Salzsäure das Chlorhydrat ab. Aus Ätznatron enthaltenden Lösungen ist die freie Base durch Äther ausschüttelbar. Mit Eisenchlorid entsteht eine sich allmählich von Grün über Braun nach Violett ändernde Färbung. Ferricyankalium und Eisenvitriol bewirken eine braune Fällung. Diese Entwicklersubstanz wurde bisher fast gar nicht verwendet, da sie sehr langsam entwickelt. Sie ist wegen der beiden Aminogruppen ohne Alkali verwendbar. Der Entwickler gibt sehr feines Silberkorn und scheint aus diesem Grund in neuerer Zeit Bedeutung zu gewinnen. Verwendung auch zum Schwarztonen von Blauisenbildern nach D. R. P. Nr. 413478, 1924, KALLE & Co., Biebrich a. Rh.



19. Pyrogallol. Pyrogallussäure, 1-2-3-Trioxybenzol, lat. Acidum pyrogallicum.

Farblose, bei 135° C ohne Zersetzung schmelzende Kristallnadeln, die beim Erhitzen sublimieren und sublimiert in den Handel kommen. In Gestalt von Kristallkörnern ist Pyrogallol unter dem Namen Pyral im Handel und wird wegen seines geringeren Verstaubens und seines geringeren Volumens oft bevorzugt. Pyrogallol, häufig nur „Pyro“ genannt, ist leicht lösl. in Wasser, Alkohol und Äther. Es oxydiert sehr leicht an der Luft. Eine sulfithaltige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge bald braun. Es läßt sich wohl aus sulfithaltiger, nicht aber aus pottaschehaltiger Lösung durch Äther ausschütteln. Eisenvitriollösung (aus etwas oxydiertem Vitriol hergestellt) gibt mit Pyrogallollösung blaue Färbung, die auf Zusatz von Soda blaviolett und nach weiterem Zusatz von Salzsäure braungelb wird. Pyrogallol ist giftig. Die beim Arbeiten mit Pyroentwickler leicht auftretende Braunfärbung der Finger ist durch Abreiben mit Citronensäurekristallen entfernbar. Pyro wird auch häufig zur physikalischen Verstärkung verwendet. Entfernen von Pyrogallol- und anderen Entwicklerflecken: Alte Flecke lassen sich nicht mehr entfernen. Frische oder noch nicht zu alte Flecke befeuchtet man so lange mit 5- bis 10%iger Eisenvitriollösung, bis sie tief blauschwarz sind. Dann spült man gut mit Wasser nach, worauf die Flecke, nachdem sie mit Oxalsäurelösung behandelt wurden, ganz oder fast ganz verschwinden. Darauf wird wieder mit Wasser gut gewaschen. Sollte es nötig sein, wiederholt man den Vorgang.

20. Rodinal, siehe Paraamidophenol (Entwickler).

21. Sulfinol. Paramino-p-oxydiphenylamino-o-sulfosäure. Weißes, nach einiger Zeit an der Luft grau werdendes Pulver. Schwer lösl. in Wasser, leicht in Alkalien, Sulfidlösung und Boraxlösung. Es wird nach E. VALENTA, Phot. Korr., 1915, S. 26, daran erkannt, daß sich die alkalische Lösung mit Wasserstoff-superoxyd stark rotviolett färbt.

Eosin A, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Erdpech, siehe Asphalt.

Erythrosin, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Essigsäure. Lat. Acidum aceticum, frz. Acide acétique, engl. Acetic acid. CH_3COOH . Mol.-Gew. 60. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 118° C, erstarrt bei 16,5° C zu einer farblosen Kristallmasse (Eisessig), Spez. Gew. der reinen Säure 1,0553 (15° C). Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Glycerin mischbar und bildet ein Lösungsmittel für Öle, Fette, Gelatine, Kollodiumwolle und andere organische Stoffe. Nicht brennbar, hautätzend. Reinste Essigsäure heißt Eisessig. Verwendung: Ansäuern des Uranverstärkers; Unterbrechungsbad nach dem Entwickeln.

Farbstoffe. Farbstoffe sind dem Auge farbig erscheinende Verbindungen, die zum Anfärben eines Gegenstandes (auf irgendwelche Art) dienen.

A. Anorganische Farbstoffe, Mineralfarben, Erdfarben, Pigmentfarben, z. B. Ocker, Umbra, Chromgelb, Ultramarin. Damit die Farbstoffe auf dem zu färbenden Gegenstand gut haften, sind zumeist Bindemittel nötig. Als solche kommen für Pigmentpapier Gelatine, für den Gummidruck Gummi arabicum, für Öldruckfarben Firnisse in Betracht.

B. Organische Farbstoffe, Anilinfarben, Teerfarben, z. B. Eosin, Pinachrom, Filtergelb. (Keinesfalls darf jede farbig erscheinende organische Verbindung als Farbstoff bezeichnet werden.) Die Gewinnung erfolgt aus Produkten des Steinkohlenteers. Die in der Photographie verwendeten Teerfarbstoffe müssen in Wasser oder Alkohol lösl. sein. Die Lösungen zeigen, durch das Spektroskop betrachtet, charakteristische Absorptionsbänder. Je nachdem, ob Teerfarben Säuren oder Basen sind, spricht man von sauren oder basischen Farbstoffen. Lösungen derselben fällen sich gegenseitig aus, was bei der Herstellung von Lichtfiltern, die aus mehreren Farbstoffen bestehen, zu beachten ist; auch schlägt ihre Farbe sehr häufig nach Zusatz einer Säure bzw. Base um. Viele Teerfarben sind sehr lichtbeständig, viele aber wenig lichtecht. Teerfarbentflecke lassen sich rasch und sicher mit starkem Seifenspirituss entfernen.

Einteilung der Teerfarbstoffe für photographische Zwecke:

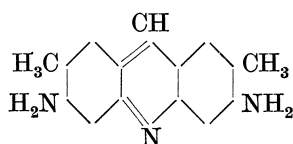
a) **Sensibilisatoren**, auch optische Sensibilisatoren, Farbensensibilisatoren genannt. Diese erteilen dem von Natur aus nur blauempfindlichen Halogensilber die Eigenschaft, auch für andere Spektralgebiete, also Grün, Gelb, Rot oder für alle drei empfindlich zu werden, wodurch eine einigermaßen farntonrichtige Abbildung des Aufnahmegegenstandes ermöglicht wird. Die für viele Zwecke geforderte Lichtechtheit der Farbstoffe ist hier keineswegs notwendig, viele der besten Sensibilisatoren sind sogar sehr lichtempfindlich.

Literatur: J. M. EDER und E. VALENTA, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904. Vgl. auch J. M. EDER, ZS. f. wiss. Phot. 1926, ferner J. M. EDER, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, 12. und 13. Aufl., 1927. — E. VALENTA, Phot. Chemie und Chemikalienkunde, Bd. 2, 2. Aufl., 1922. — A. HÜBL: Die orthochromatische Photographie, 1920. — E. STENGER, ZS. f. Reprod., 1908, S. 5. — Reiche Literatur ist auch in den verschiedenen Bänden von EDERS Jahrb. f. Phot. enthalten. — E. KÖNIG, Phot. Korr. 1920, S. 312. — L. E. WISE und ELLIOT ADAMS, Journ. Ind. and Ing. Chem. 1918, 10, S. 801. Ref. Chem. Zentralbl. 1919, II, S. 213. — OLAF BLOCH and FRANCIS HAMER, The phot. Journ., 1928, S. 21. — H. CALMELS, Bull. soc. franc. Phot. 13, S. 205. Ref. in Chem. Zentralbl. 1926, II, S. 3136. — W. KÖNIG, Ber. d. deutsch. Chem. Ges., 55, 1922, S. 3293 bis 3313. — C. E. K. MEES und G. GUTEKUNST, Chem. Zentralbl. 1923, I, S. 444. — O. FISCHER, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 98, S. 204 bis 232. — A. KAUFMANN, Ber. d. deutsch. Chem. Ges., Bd. 45, S. 1404. — W. KÖNIG, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 85, S. 514. — E. VONGERICHTEN, Ber. d. deutsch. Chem. Ges., Bd. 41, S. 3054, sowie Bd. 45, S. 3446. — Vgl. auch Brit. Journ. Almanac 1920, S. 432 und Phot. Ind. 1924, S. 1194.

Folgende Fabriken, welche Teerfarben herstellen, haben sich zu einer Interessengemeinschaft, die den Namen I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft führt, zusammengeschlossen:

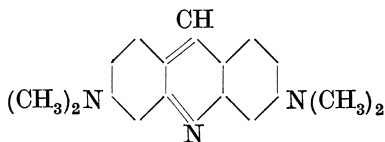
- Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (AGFA).
- Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.
- Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Werk Öhler in Offenbach a. M., Hauptsitz: Frankfurt a. M.
- Chemische Fabriken vorm. WEILER-TER-MEER in Ürdingen a. Rh.
- Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in Leverkusen a. Rh.
- Farbwerk Mühlheim a. M. vorm. A. LEONHARD & Co. in Mühlheim a. M.

Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst a. M.
 KALLE & Co. A. G. in Biebrich a. Rh.
 LEOPOLD CASSELLA & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M.

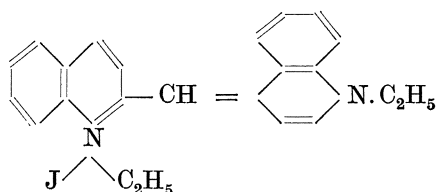


1. Acridingelb. Dimethyldiaminoakridin. Gelber, wasserlösl. basischer Farbstoff, der Bromsilberkollodium mäßig für Blaugrün, Grün und Grüngelb sensibilisiert und fast nur zu wissenschaftlichen Zwecken verwendet wird. Acridingelb wirkt nach E. ZELGER auch als schleierbehebender Schutzfarbstoff bei Desensibilisatoren, welche die Bromsilberplatte verschleiern, z. B. Methylenblau (J. M. EDER, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften 12. bis 13. Aufl., 1927).

2. Acridinorange (L. CASSELLA & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M.). Tetramethyldiaminoakridin. Basischer Farbstoff. Orangegelbes, wasserlösl. Pulver. Wirkt wie Acridingelb auf Bromsilberkollodium, ist mischbar mit Pinacyanol und wirkt so günstiger als Acridingelb. Acridinfarbstoffe eignen sich auch als Beizfarbstoffe.



3. Äthylrot. Äthylrot ist Chinaldin-Chinolincyaninäthyljodid folgender Formel:



Der Name Äthylrot stammt von A. MIETHE. Metallisch glänzende, dunkelbraunrote Kristalle, mit rotvioletter Farbe leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösl. Es ist in der Kälte gegen Alkali beständig. Mit Säuren bildet Äthylrot Salze, z. B. Äthylnitrat, Äthylchlorid, die leichter lösl. sind; durch größeren Säurezusatz entstehen neutrale farblose Salze, die durch Ammoniak, Soda oder Borax wieder in die gefärbten Salze übergehen. Kohlensäure entfärbt Äthylrot.

Verwendung: Es dient als Sensibilisator für Kollodiumemulsionen und für Trockenplatten. Äthylrot arbeitet klar, die Empfindlichkeit reicht weniger weit ins Rot als bei Orthochrom und Pinachrom. Es ist mit Pinacyanol und Isochinolinrot mischbar.

4. Äthylviolett. Hexaäthylpararosanilinchlorid. Lösung violett. Von E. VALENTA als Rotsensibilisator für Bromsilberkollodium empfohlen und verwendet, später jedoch durch Pinacyanol usw. verdrängt.

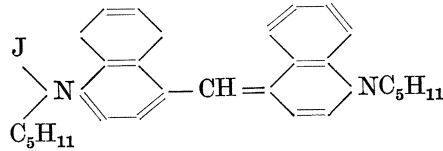
5. Auto-Farbstoff. Eosin oder Dijodfluoreszein als Silberverbindung mit Pikrinsäure und Glycerin für Kollodiumemulsion zur autotypischen Reproduktion von Gemälden, welche wenig Rot enthalten. Farbstoff „Auto“ für Schwarz-Weißautotypie. Farbstoff „R“ für die rote Teilplatte.

6. Auramin. Beschreibung siehe Filterfarbstoffe. Sensibilisiert Chlorsilbergelatine im Hellblau. EDERS Jahrb. f. Phot. 1921 bis 1927, S. 608.

7. Azalin. Gemisch von Cyanin und Isochinolinrot, von H. W. VOGEL als Sensibilisator panchromatischer Platten verwendet; heute nur mehr von historischem Interesse.

8. Baumwollgelb. Gelber Thiazolfarbstoff, der Bromsilberkollodiumemulsionen für Blau und Grün sensibilisiert (siehe E. VALENTA, Phot. Korr. 1901).

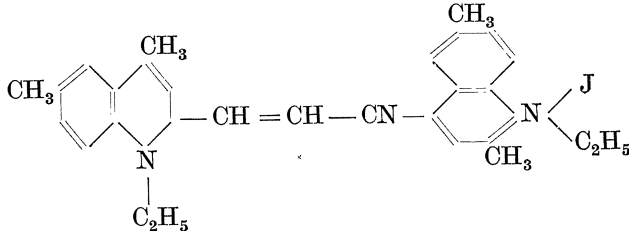
9. Chinolinblau. Chinolinblau, auch Cyanin genannt, ist ein blauer Lepidocyaninfarbstoff, und zwar Di-isoamylchinocyaninjodid. Es ist ein kaum mehr



verwendeter, älterer Rotsensibilisator, der, ohne für Grün zu sensibilisieren, in seiner Wirkung zwischen Pinachrom und Pinacyanol steht (EDERS Jahrb. f. Phot. 1915 bis 1920, S. 185 bis 194).

10. Cyanin, siehe Chinolinblau.

11. Dicyanin (Höchst). Diäthyl-tetramethylstreptomonovinylchinocyaninjodid.



Grün schillernde Kriställchen, in Alkohol mit moosgrüner Farbe lösl. Mit diesem Farbstoff sensibilisierte Platten sind bis ins Ultrarot empfindlich, nicht aber für Grün. Die Gesamtempfindlichkeit wird durch die Sensibilisierung bedeutend herabgesetzt; so sensibilisierte Platten neigen zur Schleierbildung.

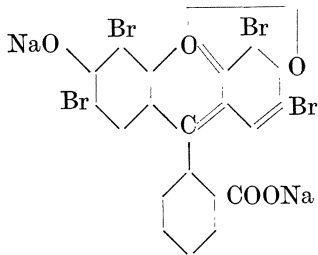
Verwendung: Hauptsächlich für spektrophot. Zwecke und in der Astrophotographie. MERRILL, Bull. Bur. of Stand., Bd. 14, Nr. 4, Juli 1919.

12. Dicyanin A (Höchst). Äthoxyliertes Dicyanin, und zwar: Diäthyl-dimethyldiäthoxy-streptomonovinylchinocyaninjodid.

Eigenschaften und Verwendung: Im wesentlichen dieselben wie bei Cyanin.

13. Dijodfluoreszeinnatrium. Etwas blaustichiger als Eosin. Es scheint neuerer Zeit als Gelb-Grünsensibilisator für Bromsilberkollodium-Emulsionen an Bedeutung zu gewinnen.

14. Eosin A. Saurer Phthaleinfarbstoff. Tetrabromfluoreszeinnatrium.



Bronzen glänzende gelbrote Kriställchen. Die Lösung bildet mit Silbernitrat einen roten, in Ammoniak lösl. Niederschlag von Eosinsilber. Für die Sensibilisierung von Kollodiumemulsionen wird spritlösl. Eosin verwendet.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: unlösl.

Alkohol: blaustichig-rot lösl., stark gelbe Fluoreszenz.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: hellgelb.

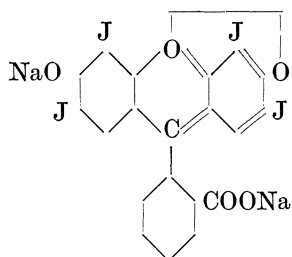
Salzsäure, verd.: Farbstoff flockt orangegelb aus.

Natronlauge, verd., alkoholisch: unverändert.

Ammoniak: unverändert.

Das spritlösl. Eosin ist der Äthylester des Tetrabromfluoreszeins oder dessen Alkalisalzes. Eosin ist ein wertvoller Sensibilisator für Bromsilberkollodium-

Emulsionen, die beste Wirkung gibt er als Silbersalz und wird in der Dreifarbenautotypie zur Sensibilisierung der Rotplatte verwendet. Das Sensibilisierungsband reicht nach J. M. EDER im Sonnenspektrum von etwa $490 \mu\mu$ ansteigend bis $560 \mu\mu$, also nicht ganz bis zur D-Linie. Das Sensibilisierungsmaximum liegt bei $542 \mu\mu$, das Sensibilisierungsminimum im Blaugrün. Als Silbersalz wirkt es im Gelb etwas kräftiger sensibilisierend (vgl. E. STENGER, ZS. f. Reprod. 1908, S. 5; J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 2, 2, 3. Aufl., S. 245).



15. Erythrosin. Tetrajodfluoreszeinnatrium, blaustichiger, roter Phthaleinfarbstoff mit 4 Jodatomen in den Resorcinresten.

Konstitutionsformel nebenstehend.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl., blaustichig rot.

Alkohol: stark blaustichig, lösl. gelbgrüne Fluoreszenz.

Äther: unlösl.

Konz. Schwefelsäure: orange-gelb lösl.

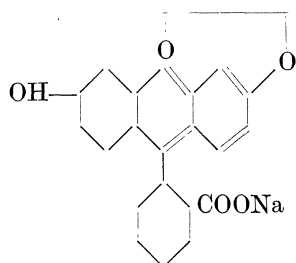
Salzsäure: Salzsäure zur wässrigen Lösung gibt orangeroten Niederschlag.

Natronlauge: die Farbe wird mehr blaurot.

Ammoniak: unverändert.

Verwendung: Erythrosin wurde 1884 von J. M. EDER als Sensibilisator für Bromsilbergelatine-Emulsionen eingeführt und sensibilisiert für Grün und Gelb bis zur D-Linie mit einem Maximum zwischen D und E. Für Kollodiumemulsionen kaum verwendet (vgl. E. STENGER, ZS. f. Reprod. 1908, S. 5; J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 2, 2, 3. Aufl., S. 247).

16. Erythrosin-Filtergelb. (Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.) Gemisch von Erythrosin und Rapidfiltergelb; dient zur Herstellung orthochromatischer Badeplatten, bei deren Verwendung ein Gelbfilter sich erübrigt, da das Filter gewissermaßen in die Schicht verlegt ist.



17. Fluoreszeinnatrium. Uranin. Phthaleinfarbstoff nebenstehender Konstitution:

Orange-gelbes Pulver, lösl. in Wasser, Alkohol und Alkalien mit prächtig grüner Fluoreszenz, die noch in einer Verdünnung von 1 : 400 Millionen sichtbar ist. Auf Säurezusatz flockt der Farbstoff aus seiner Lösung aus.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl., mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

Alkohol: lösl., gelb mit rötlichem Stich und grüner Fluoreszenz.

Äther: unlösl.

Konz. Schwefelsäure: schwer lösl., hellgelb.

Salzsäure: Farbstoff fällt aus der wässrigen Lösung gelb aus.

Natronlauge: Lösung unverändert, verstärkte Fluoreszenz.

Ammoniak: Verhalten wie bei Natronlauge.

Verwendung: Als Grünsensibilisator für Bromsilberkollodium-Emulsionen. Sensibilisiert nach J. M. EDER im Sonnenspektrum bis Grün, aber nicht mehr für Gelb. Beginn der Sensibilisierung bei $490 \mu\mu$, kräftig steigend bis $540 \mu\mu$, mit dem Maximum bei $510 \mu\mu$. In Form des Silbersalzes ist die Wirkung dieses Farbstoffes besser.

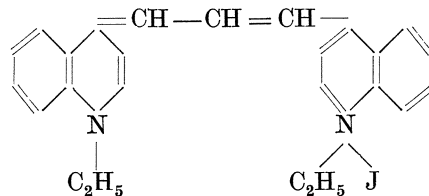
18. Homokol (Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co.). Isocyaninäthylsulfat, rotviolett lösl. in Wasser. Verhält sich nach J. M. EDER wie ein Gemisch von Äthylrot mit Isochinolinrot und wird zur Herstellung panchromatischer Platten verwendet.

19. Isochinolinrot. Chinolinrot, Benzyliden-Isochinocyaninchlorid. Die Lösung ist rot und fluoresziert stark. Basischer Farbstoff, der für Grüngelb sensibilisiert und mit anderen kombinierbar ist. Verwendung für Spektralaufnahmen, heute kaum mehr für sich allein in Benutzung.

20. Isokol (Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in Leverkusen a. Rh.). Isocyaninfarbstoff. Rotviolett lösl. Verhält sich nach J. M. EDER wie ein Gemisch von Äthylrot mit Pinacyanol.

Verwendung: Zur Herstellung panchromatischer Platten.

21. Kryptocyanin. Grünschillernde Kristallnadelchen, lösl. in Alkohol und Methylalkohol. Kryptocyanin sensibilisiert bis zur Wellenlänge 800 $\mu\mu$. Ein ausgesprochener Rotsensibilisator.



Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Methylalkohol: türkisblau lösl.

Äthylalkohol: türkisblau lösl.

Essigsäure und andere Säuren: Entfärbung; auf Zusatz von Boraxlösung oder Ammoniak kehrt die Farbe zurück.

M. L. DUNDON, A. SCHOEN und R. BRIGGS, Mitt. Nr. 255 aus dem Forschungslab. der EASTMAN Kodak Co; E. G. ADAMS und H. L. HALLER, Journ. Amer. Chem. Soc. 1920, S. 42 und 2661. Bezüglich der Konstitution der Kryptocyanine vgl. WILLIAM HOBSON MILLS, Chem. Zentralbl., 1924, I., S. 1363 sowie MILLS und BRAUNHOLTZ, Journ. of the Chem. Soc., 1923, 123, 2804.

22. Monobromfluoreszeinnatrium. Rotstichig gelber Phthaleinfarbstoff mit einem Bromatom in den Resorcinresten. Rotbraunes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl., rotgelb mit grüner Fluoreszenz.

Alkohol: leicht lösl., gelbrot mit stark grüner Fluoreszenz.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: hellgelbe Lösung.

Salzsäure, verdünnt: Ausfallen gelber Flocken unter Verlust der Fluoreszenz.

Natronlauge, verdünnt: unverändert, doch stärkere Fluoreszenz.

Ammoniak: unverändert, doch stärkere Fluoreszenz.

Der Farbstoff wurde 1901 von J. M. EDER (siehe Phot. Korr. 1901 und 1909) als Grünsensibilisator für Bromsilberkolloidium eingeführt, sensibilisiert weiter ins Gelbgrün als Uranin, gibt jedoch nur als Silberverbindung kräftige Wirkung. Es ist ein sehr guter Sensibilisator für das gesamte Grün bis Gelbgrün von 490 $\mu\mu$ beginnend, kräftig bei 500 bis 555 $\mu\mu$, Maximum bei 520 $\mu\mu$. Kombinierbar mit Äthylviolett. Auch als Filterfarbstoff brauchbar, doch muß seine Lichtbeständigkeit durch Zusatz von Nickelsulfat erhöht werden.

23. Neocyanin. Grünschillernde Kristallnadelchen, lösl. in Alkohol und Methylalkohol. Neocyanin sensibilisiert bis zur Wellenlänge 900 $\mu\mu$. Ein ausgesprochener Rotsensibilisator. Literatur: wie bei Kryptocyanin.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Methylalkohol: leicht lösl. mit grüner Farbe.

Äthylalkohol: lösl. mit grüner Farbe.

Essigsäure und andere Säuren: Entfärbung; auf Zusatz von Boraxlösung und Ammoniak kehrt die Farbe zurück.

24. Orthochrom T. (Farbwerke Höchst). Diäthyl-dimethyl-isocyaniniodid. Kleine bronzeglänzende Nadelchen, die sich in Wasser schwer, in Methyl- und Äthylalkohol mit rotvioletter Farbe leicht lösen. Essigsäure entfärbt die Lösung, auf Zusatz von Borax- oder Ammoniaklösung kehrt die Farbe zurück. Die Farbe der Lösung ist etwa gleich der des Äthylrots, doch rotstichiger als die des Pinachroms. Die Sensibilisierung erstreckt sich weiter nach Rot als bei Äthylrot, ohne so weit wie bei Pinachrom zu reichen. Es wird bisweilen noch als panchromatischer Sensibilisator für Trockenplatten, nicht aber für Kollodiumemulsionen verwendet, da es diese leicht verschleiert.

25. Pantochrom. (LUMIÈRE & JOUGLA, Lyon.) Vermutlich Isocyaninfarbstoffgemisch, das zur Herstellung panchromatischer Platten verwendet wird und sich nach J. M. EDER wie ein Gemisch von Pinachromviolett und Pinaverdol oder einem ähnlichen Farbstoff verhält.

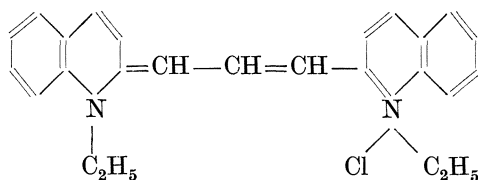
26. Perikol (BAYER). Isocyanintoluoläthylsulfat. Verwendung für panchromatische Platten.

27. Pinachrom. (Farbwerke Höchst.) Diäthyl-Dioxyäthyl-isocyaniniodid. In Alkohol rotviolett lösl. Die Lösung wird durch Essigsäure entfärbt, Ammoniak- und Boraxlösung stellen die violette Färbung wieder her. Sensibilisiert fast lückenlos für Grün, Gelb und Orangerot und dürfte der zur Herstellung panchromatischer Platten am meisten verwendete Farbstoff sein.

28. Pinachromblau (Farbwerke Höchst). Dem Pinacyanol chemisch verwandt. Alkoholische Lösung blau. Durch Salzsäure erfolgt Entfärbung, Essigsäure verursacht erst Rotfärbung, dann Entfärbung; Ammoniak und Boraxlösung stellen die Färbung wieder her. Sensibilisiert weiter nach Rot als Pinacyanol, doch weniger gut für Gelbrot. Es wird besonders zur Rotsensibilisierung von Bromsilberkollodiumemulsionen für Gemäldereproduktionen verwendet.

29. Pinachromviolett (Farbwerke Höchst). Chemisch verwandt dem Pinachrom. Die alkoholische Lösung ist blau. Auf Zusatz von Essigsäure und Salzsäure wird die Lösung gelb. Durch Ammoniak- und Boraxlösung kehrt die blaue Farbe zurück. Ausgezeichneter panchromatischer Sensibilisator, dessen Rotempfindlichkeit größer ist als die des Pinachroms bei geringerer Grünempfindlichkeit. Mit Pinaverdol und Pinachrom gut kombinierbar.

30. Pinacyanol (Höchst). In England Sensitol-Red genannt. Pinacyanol ist Diäthylstrepto-monovinylenchinocyaninchlorid.



Kleine, bronzeglänzende, in Wasser kaum, in Methyl- und Äthylalkohol leicht lösl. Kriställchen. Farbe der Lösung blau. Auf Zusatz von Wasser wird die alkoholische Lösung violett. Die Lösung wird durch Essigsäure nicht, wohl aber durch Mineralsäuren entfärbt, die Farbe kehrt aber auf Zusatz von Ammoniak oder Boraxlösung wieder. Sensibilisiert Kollodium- und Gelatineemulsionen

weiter ins Rot als Pinachrom, jedoch nicht für Grün, was durch Kombination mit Pinachrom erreicht werden kann.

31. Pinacyanolblau (Höchst). Chemisch verwandt dem Pinacyanol. Sehr schwer lösl. in Alkohol, leichter in Methylalkohol mit blauer Farbe. Durch Essigsäure wird die Lösung violett. Ausgesprochener Rotsensibilisator.

32. Pinaflavol (Höchst). Früher Pinaflavin genannt. Dimethylaminophenylvinylpyridylbromid. In heißem Wasser leicht lösl., ebenso in Alkohol mit dunkelgelber Farbe. Säuren entfärben die Lösungen, Alkalien lassen sie unverändert. Sensibilisiert ohne Minimum im Blaugrün geschlossen über Grün, Blau und Violett und gilt als reiner Grünsensibilisator. Für Kollodiumemulsion bewährt sich Eosin besser (vgl. A. HÜBL, Phot. Korr. 1926 und Phot. Rundsch. 1926, S. 221, sowie EDERS Jahrb. f. Phot. 1921 bis 1927, S. 606).

Literatur: D. R. P. 395666 Kl. 57 b. v. 23. Mai 1922 der Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, Höchst a. M. — E. KÖNIG, Phot. Rundschau 1921, S. 228. — J. M. EDER, Phot. Korr. 1921, S. 30 (mit Spektrogrammbildern). — EDERS Jahrb. f. Phot. 1921 bis 1927, S. 606.

33. Pinaverdol (Höchst). In England Sensitol-Green genannt. Trimethylchinoisocyaninjodid. Kleine, bronzeglänzende, schwer in Wasser, leicht in Methyl- und Äthylalkohol mit rotvioletter Farbe lösl. Kristallnadelchen. Mineralsäuren entfärben die Lösung, Essigsäure nicht. Auf Zusatz von Borsäure oder Boraxlösung kehrt die Farbe zurück. Sehr guter Sensibilisator für Grün bis Orange, doch nicht so gut für Rot als Orthochrom und Pinachrom. Der Farbstoff läßt die Platten sehr klar und ist mit Pinacyanol kombinierbar, wodurch einerseits die Grünlücke des Pinacyanols fast ausgefüllt, andererseits aber die geringe Rotempfindlichkeit des Pinaverdols erhöht wird.

34. Pinorthol I (Höchst). Dem Verhalten nach ein Gemisch von Pinachrom und einem gelben Filterfarbstoff. Verwendung für panchromatische Platten, mit Blaudämpfung. Rotgelb mit grüner Fluoreszenz, in Wasser lösl.

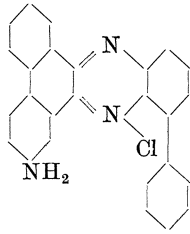
35. Pinorthol II. (Höchst). Verhält sich wie Pinazyanol mit einem gelben Filterfarbstoff, rötlichgelb mit grüner Fluoreszenz, in Wasser lösl.

36. Thiazolgelb. Diazoaminoverbindung der Dehydrothiotoluidinsulfosäure. Die gelbe Lösung sensibilisiert Bromsilberkollodium für Blau und Grün. Verwendung in der Reproduktionstechnik. Siehe Phot. Ind. 1926, S. 555. EDERS Jahrb. f. Phot. 1921 bis 1927, S. 608.

b) Desensibilisatoren sind Farbstoffe mit der Eigenschaft, die Empfindlichkeit von Halogensilber bedeutend herabzusetzen, ohne das latente Bild zu zerstören. Naturgemäß darf die Desensibilisierung erst nach erfolgter Belichtung, also vor oder während der Entwicklung vorgenommen werden. Die Erscheinung der Desensibilisierung wurde 1920 von LÜPPO-CRAMER am Phenosafranin — siehe dort — entdeckt. Die Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING (I. G. Farbenind. A. G.) brachten dann die heute am häufigsten verwendeten Desensibilisierungsfarbstoffe Pinakryptol, Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb auf den Markt. Die Desensibilisatoren vermindern auch den bei der Entwicklung leicht auftretenden Luftschleier. Die Entwicklung erfolgt nach durchgeführter Desensibilisierung am besten und sichersten bei hellorangerotem Licht. Der in Wasser gelöste Desensibilisator wird entweder als Vorbad verwendet oder gleich dem Entwickler zugefügt. Pinakryptolgelb wird durch Natriumsulfit zerstört, darf infolgedessen nur als Vorbad verwendet werden. Seine Lösung muß, da lichtempfindlich, im Dunkeln aufbewahrt werden.

Literatur: D. R. P. 436, 161, Kl. 57, vom 14. Dez. 1924, I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M. Man erhält Desensibilisatoren bei der Einwirkung von 2-Amino-

phenanthrenchinon auf o-Aminodiphenylamine, als grüne basische Farbstoffe, in denen die zwei nicht zum Phenanthrenring gehörenden Benzolkern e beliebig substituiert werden können. Sie haben vermutlich die nebenstehende Formel.

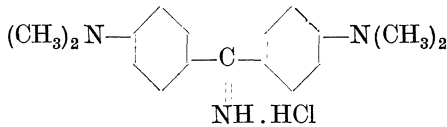


Siehe auch Phot. Ind. 1927, S. 63. G. KÖGEL, Phot. Korr. 1927, S. 193. — Es können aber auch farblose Stoffe desensibilisierend wirken, z. B. Amidol in wässriger Lösung 1 : 10000. Siehe LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr. 1915, S. 279. Phot. Ind. 1915, S. 192. — I. G. Farbenindustrie A. G. Engl. Patent 262816 v.

13. Dez. 1926. Ref. in Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 3048. — Siehe ferner TSUNES SUZUKI und SHINUSOKE FUKUSHIMA, Journ. of the Soc. of Chem. Ind., Japan Suppl. March 1928, Nr. 3, S. 67, B. — EDERS Jahrb. f. Phot. 1921 bis 1927, S. 632 bis 659. — GORINI und DANZI, Ref. Phot. Ind. 1925, S. 788.

e) Filterfarbstoffe. Diese dienen zur Herstellung der in der praktischen und wissenschaftlichen Photographie benötigten farbigen Schichten (Lichtfilter), um bestimmte Spektralbezirke (Strahlengattungen, Farben) auszuschalten, andere aber zur Wirkung kommen zu lassen. Solche Filter sind: Gelbfilter, Dreifarbenfilter, Dunkelkammerfilter. Von diesen Farbstoffen wird, da sie dem Tageslicht oder künstlichem Licht oft längere Zeit ausgesetzt sind, möglichst große Lichtbeständigkeit verlangt. Unter „Filterdichte“ versteht man nach A. HÜBL die Anzahl Gramm Farbstoff, die, in 700 ccm zirka 7%iger Gelatinelösung gelöst, auf 1 qm Filterfläche vergossen werden.

1. Auramin. Gelber basischer Diphenylmethanfarbstoff. Meistens wird Auramin O der AGFA verwendet. Goldgelbe glänzende Blättchen.



Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: schwer lösl., goldgelb.

Alkohol: kalt, schwer lösl., hellgelb.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: Lösung unter Gasentwicklung und Entfärbung.

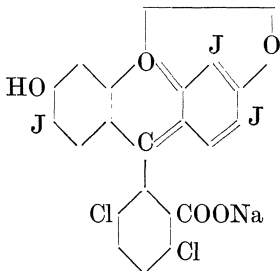
Salzsäure, verd.: wenig verändert.

Natronlauge, verd.: Entfärbung und milchige Trübung.

Ammoniak: ebenso, doch noch schwache Gelbfärbung.

Verwendung: Der Farbstoff wird bisweilen zur Emulsion farbenempfindlicher Platten als gelber Schirmfarbstoff beigegefügt. Er sensibilisiert auch für Blauviolett. Siehe auch Sensibilisatoren (6).

2. Bengalrosa. Rose bengale. Saurer Phthaleinfarbstoff. Dichlortetrajodfluoreszeinnatrium. Rotes Pulver.



Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl., gelbstichig rot ohne Fluoreszenz.

Alkohol: leicht lösl., blaustichig rot.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: orange.

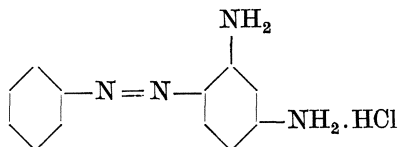
Salzsäure, verd.: gelbroter Niederschlag.

Natronlauge, verd.: unverändert.

Ammoniak: unverändert.

Rose bengale sensibilisiert für Grün bis Orange, drückt jedoch die Empfindlichkeit stark und wird daher als Sensibilisator wohl selten verwendet. Der Farbstoff ist jedoch als Filterfarbstoff sehr geschätzt, weil er sehr lichtechte Gelatinefilter gibt, die etwas weniger blaustichig als Rhodaminfilter sind. Die Absorption fällt steil gegen Rot ab. Rose bengale eignet sich daher sehr gut für Rotfilter; solche Filter sind für Violett und Ultraviolett durchlässig; dünne Schichten sind blaustichig, dichte zinnoberrot. Bengalrosa dient auch zur Herstellung von Beizfarbenbildern und als Sensibilisator für Bromsilberkollodium.

3. Chrysoidin. Basischer Monoazofarbstoff.



Alkohol: lösl., rotorange.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: gelb.

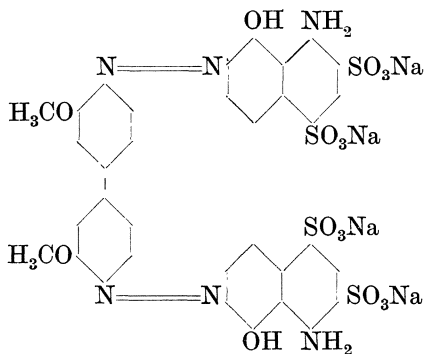
Salzsäure, verd.: der Farbstoff flockt aus wässriger Lösung braungelb aus.

Natronlauge, verd.: gelber Niederschlag.

Ammoniak: gelber Niederschlag.

Verwendung: Außer als Filterfarbstoff zum Orangefärben von Negativlack.

4. Diaminreinblau FF. = Azidinreinblau FF. Blaugraues Pulver. L. CASSELLA & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., Disazofarbstoff folgender Konstitution:



Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit reinblauer Farbe.

Alkohol: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: lösl., schmutzig blaugrün.

Salzsäure, verd.: wässrige Lösung unverändert.

Natronlauge, verd.: wässrige Lösung blauviolett.

Ammoniak: wässrige Lösung blauviolett.

Mit diesem Farbstoff hergestellte Lichtfilter sind sehr rein blau. Nach A. HÜBL eignet sich Diaminreinblau, mit Echtrot D vereint, zur Herstellung von Filtern, in Verbindung mit denen künstliche Lichtquellen dem Tageslicht ähnliches Licht liefern. Die Lichteinheit des Farbstoffes ist gut. Der Farbstoff ist auch als Pinotypiefarbstoff verwendbar. P. КНОСНЕ, Kinotechnik 1923, S. 315.

5. Dianilrot. Roter Disazofarbstoff. Früher Filterrot I genannt. Rotes grünlänzendes Pulver. Gegenwärtig wird von der I. G. Farbenindustrie A. G. als Filterrot I ein Gemenge abgegeben, das ähnlich wie Filterrot II ein Gemenge aus einem roten und einem gelben Farbstoff bildet.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit roter Farbe.

Alkohol: kalt schwer lösl., dunkelorange.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: tiefblau lösl.

Salzsäure, verd.: tiefblaue Fällung.

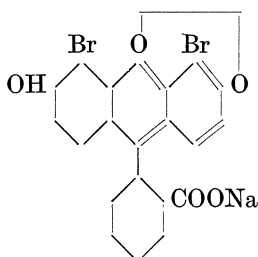
Natronlauge, verd.: reiner rot als die wässrige Lösung.

Ammoniak: unverändert.

Ein für Lichtfilter (hauptsächlich Dunkelkammerfilter) bestimmter Farbstoff. Da die Blauabsorption viel stärker als bei Echtrot ist, erscheinen dünnere Filterschichten bläulich, dichtere gelbrot.

6. Dibromfluoreszeinnatrium. Saurer Phthaleinfarbstoff. Rotbraunes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:



Wasser: leicht lösl. rotgelb, grüne Fluoreszenz, stark verd. Lösung rosarot.

Alkohol: leicht lösl. gelbrot, gelbgrüne Fluoreszenz.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: hellgelb.

Salzsäure, verd.: gelber Niederschlag.

Natronlauge, verd.: etwas rotstichiger, stärkere Fluoreszenz als die wässrige Lösung.

Ammoniak: Farbe unverändert, doch starke Fluoreszenz.

Mit diesem Farbstoff hergestellte Lichtfilter absorbieren das Blaugrün und sind für das gesamte Rot sowie das äußerste Blau und Violett durchlässig. Die geringe Lichtechtheit dieser Filter kann durch Nickelsulfat verbessert werden, Kupfersulfatzusatz ist nicht zulässig. Der Farbstoff ist rotstichiger als Monobromfluoreszeinnatrium (siehe dort).

7. Dunkelrot für Dunkelkammerlicht, siehe Dunkelrotgrün.

8. Dunkelrotgrün. Dieser für Dunkelkammerfilter sehr wertvolle Teerfarbstoff wurde von E. KÖNIG als Dunkelrot für Dunkelkammerlicht bezeichnet. Dünne, mäßig dichte Schichten erscheinen grün, sind jedoch auch für Rot durchlässig; mit zunehmender Dichte verringert sich die Gründurchlässigkeit, die Rotdurchlässigkeit jedoch nicht. Daher erscheinen Filter unter der Dichte 10 bei Tageslicht grün, Filter mit höheren Dichten gelblichweiß, orange und rot. Das Dunkelrotgrünfilter läßt bei der Dichte 6 elektrisches Glühlicht, das ärmer an grünen und reicher an roten Strahlen ist, gelblichweiß, bei Dichte 9 orange, bei Dichte 12 rot erscheinen. Wässrige und trockene Schichten verhalten sich gleich.

Die chemische Konstitution dieses Farbstoffes wurde vom Hersteller, den Farbwerken vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst a. M., nicht bekanntgegeben.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit dunkelgrüner Farbe.

Alkohol: schwer lösl. mit blauer Farbe, teilweise unlösl.

Schwefelsäure: lösl. mit hellgelber Farbe.

Salzsäure, verd.: die wässrige Lösung schlägt in Gelb um.

Natronlauge, verd.: die wässrige Lösung wird gelbstichiger.

Ammoniak: die Lösung bleibt fast unverändert.

9. EASTMangelb. Natriumsalz der Glukosephenylosazon-p-carboxylsäure. Wird verwendet zur Herstellung der Gelbfilter E. K. I. und E. K. II. Ist lichtbeständig, ultraviolettabsorbierend und gibt genügend ausgeprägte Spektrallinien. C. E. K. MEES und H. T. CLARKE, Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, S. 454 (siehe auch EDERS Jahrb. f. Phot. 1915 bis 1920, S. 113). Chem. Zentralbl. 1919, Bd. II, S. 361.

10. Echtrot D. Saurer Azofarbstoff. Dunkle, rotbraune Stücke oder Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit roter Farbe.

Alkohol: unlösl.

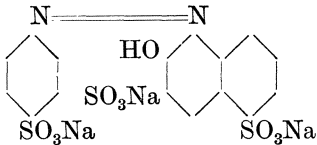
Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: blaviolett lösl.

Salzsäure, verd.: unverändert.

Natronlauge, verd.: dunkler rot als die wässrige Lösung, braunstichig, weniger rein.

Ammoniak: dunkler rot als die wässrige Lösung, braunstichig, weniger rein.



Sehr brauchbarer Farbstoff für Gelatinelichtfilter, nicht sehr lichtecht. Die Absorptionsgrenze liegt etwa in der Mitte zwischen C und D. Der Farbstoff bleicht in nicht ganz reiner Gelatine aus, weshalb Echttrotfilter nur mit Spezialfiltergelatine der I. G. Farbenind. A. G. oder mit nach A. HÜBL geringster Gelatine hergestellt werden dürfen. Der Farbstoff wird insbesondere für rote Dunkelkammerscheiben verwendet.

11. Filterblaugrün. Von den Höchster Farbwerken für Lichtfilterherstellung erzeugter Teerfarbstoff nicht veröffentlichter chemischer Konstitution. Dunkelgrünes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit dunkelblaugrüner Farbe.

Alkohol: kalt und heiß unlösl.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure: grün mit geringem Blaustich.

Salzsäure, verd.: wässrige Lösung unverändert.

Natronlauge, verd.: wässrige Lösung grün unter Verlust des Blaustichs.

Ammoniak: wässrige Lösung fast unverändert.

12. Filterblau I. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf den derzeit erzeugten Farbstoff Filterblau I, auch „neues Filterblau I“ genannt, der I. G. Farbenindustrie A. G. Es ist ein für Filterherstellung besonders gereinigter saurer Farbstoff der Methylviolettgruppe, identisch mit Filterviolett. Bronze-glänzende dunkle Kristalle. Erzeuger: I. G. Farbenindustrie A. G. (Höchst)

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: rotviolett, schwerlösl. unter Ammoniakzusatz und Erwärmen.

Alkohol: rotviolett, kalt, schwer, heiß etwas leichter lösl.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: goldgelbe Lösung.

Salzsäure, verd.: erst grün, dann gelbgrün.

Natronlauge, verd.: blaustichiger als die wässrige Lösung mit roter Fluoreszenz.

Ammoniak: unverändert.

Sehr lichtbeständiger, aber schwärzlicher Farbstoff mit geringer Blau-transparenz. Verwendung für rote Dunkelkammerfilter.

13. Filterblau II. Der Farbstoff gehört derselben Farbstoffgruppe wie Filterblau I an, ist jedoch etwas blauer gestellt. Dunkles, etwas bronzeglänzendes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: blau mit schwachem Rotstich.

Alkohol: Lösung weniger rotstichig als die wässrige.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: goldgelb.

Salzsäure, verd.: erst grün, dann gelbgrün.

Natronlauge, verd.: reinblau, Verlust des Rotstiches.

Ammoniak: grünstichig blau.

Damit hergestellte Lichtfilter sind reinblau, gut transparent und lassen nur wenig gedämpftes Rot durch; aus diesem Grunde ist der Farbstoff für Blaufilter besonders geeignet. Seine Lichtechtheit wird durch Kupfersulfatzusatz erhöht.

14. Filtergelb (Handelsname Rapidfiltergelb). Azofarbstoff. Gelbes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: sehr leicht lösl. mit rein hellgelber Farbe.

Alkohol: unlösl.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: orangerot.

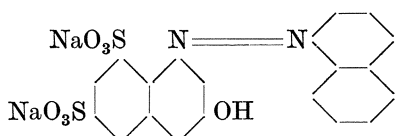
Salzsäure, verd.: dunkler gelb als die wässrige Lösung.

Natronlauge, verd.: unverändert.

Ammoniak: dunkler als die wässrige Lösung.

Filtergelb absorbiert im Blaugrüngebiet mit einem Maximum im Ultraviolett hinter der H-Linie, somit sämtliches für die Photographie in Frage kommende Ultraviolett. Daraus hergestellte Gelatinelichtfilter für Aufnahmezwecke sind vollkommen lichtecht.

15. Filterrot I und Filterrot II, siehe Dianilrot.



16. Kristallponceau 6 R. Roter saurer Monoazofarbstoff. Rotes kristallines Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit purpurroter, in Verdünnung blauroter Farbe.

Alkohol: kalt und heiß schwer lösl. mit gelbroter Farbe, in dünner Schicht kirschrot.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: blauviolett.

Salzsäure verd.: purpurroter Niederschlag.

Natronlauge, verd.: gelbrot, in dünner Schicht schmutzig orange.

Ammoniak: rotorange.

Reiner purpurroter Filterfarbstoff von großer Lichtbeständigkeit und ziemlich starker Blauabsorption. Die Absorptionsgrenze liegt bei etwa 590 μ .

17. Kristallviolett. Basischer Triaminotriphenylmethanfarbstoff, und zwar Hexamethylpararosanilinchlorhydrat. Bronzeglänzende Kristalle.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

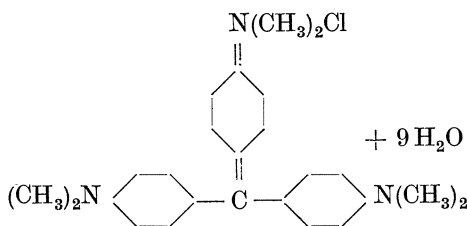
Wasser: lösl. mit violetter Farbe.

Alkohol: lösl. mit violetter Farbe.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: orange-gelb.

Salzsäure, verd.: erst grün, dann gelb.



Natronlauge, verd.: Entfärbung unter milchiger Trübung.

Ammoniak: Entfärbung unter milchiger Trübung.

Der Farbstoff ist mit anderen Farbstoffen schlecht mischbar, gibt mit Patentblau einen schwer lösl. Niederschlag, ist mit Tartrazin nur in verdünnter Lösung verwendbar. Die Lichtechtheit von Kristallviolettfiltern ist sehr gering, kann aber durch Zusatz von Kupfersulfat oder Kobaltsulfat beträchtlich verbessert werden. Kristallviolettfilter sind durchlässig für Blau, Violett und Rot. Dichtere Filter

sind für Blau weniger transparent als für Rot, daher erscheinen derartige Filter rotviolett bis dunkelrot. Nach A. HÜBL ist Kristallviolett wegen seiner von keinem anderen Farbstoff erreichten Blau- und Violettransparenz trotz seiner geringen Lichtechtheit ein schwer zu entbehrender Farbstoff.

18. Martiusgelb. Natrium oder Calciumsalz des 2,4-Dinitronaphthols. Gelber, wasserlös. Teerfarbstoff, der früher zur Herstellung gelber Lichtfilter verwendet wurde.

19. Methylenblau. Basischer Thiazinfarbstoff nachstehender Konstitution: Bronzeglänzende Kriställchen. Für phot. Zwecke muß der Farbstoff chlorzinkfrei sein.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

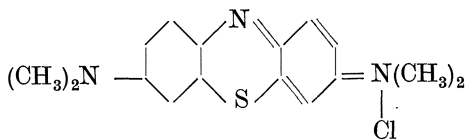
Wasser: leicht lösl. mit blauer, schwach rotstichiger Farbe.

Alkohol: Lösung blau mit Rotstich, in starker Verdünnung grünstichig.

Schwefelsäure, konz.: dunkelgelbgrün.

Salzsäure, verd.: wässrige Lösung unverändert.

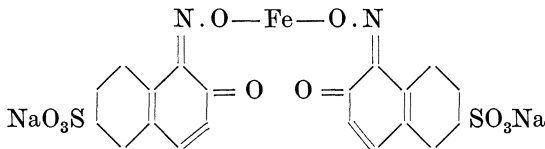
Natronlauge, verd.: wässrige Lösung blaviolett.



Ammoniak: wässrige Lösung fast unverändert.

Die Lichtechtheit von Methylenblau-Gelatineschichten ist sehr gering, wird aber ohne wesentliche Beeinflussung der Absorption durch Zusatz von Kupfersulfat stark verbessert. Der Farbstoff absorbiert Orange und fast alles Rot. Verwendung für Lichtfilter.

20. Naphtholgrün. Eisensalz des 1-Nitroso-2-Naphthol-6-sulfosauren Natriums.



Saurer Farbstoff.

Dunkelgrünes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. dunkelgrün mit geringem Gelbstich.

Alkohol: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: goldgelb.

Salzsäure, verd.: allmählich hellgelb werdend.

Natronlauge, verd.: unverändert.

Ammoniak: unverändert.

Dünne Schichten sind für Ultraviolett durchlässig. Naphtholgrünfilter zeigen vollständige Absorption im Rot und sind sehr lichtecht. Verwendung hauptsächlich für Dunkelkammerfilter.

21. Naphtholorange. Saurer Oxymonoazofarbstoff. Gelbrotes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. orangerot.

Alkohol: kalt schwer, heiß etwas leichter orangegelb lösl.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: blutrot bis blaustichig rot.

Salzsäure, verd.: schmutziggelber Niederschlag.

Natronlauge, verd.: dunkelrotgelb.

Ammoniak: dunkelorange rot.

Sehr lichtechter Filterfarbstoff mit dem Absorptionsmaximum zwischen *b* und *F*, daher in dünnen Schichten laudurchlässig. Verwendung für orange-gelbe Dunkelkammerfilter beim Arbeiten mit Desensibilisatoren und mit wenig empfindlichen Entwicklungspapieren.

22. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat. Kein Farbstoff, sondern eine gefärbte Verbindung. Gelbgrüne Blättchen, leicht lösl. in Wasser. Die Lösung ist für ultraviolette Strahlen durchlässig.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: kalt, ziemlich schwer mit grüngelber Farbe lösl.

Alkohol: leicht lösl., grün, in Verdünnung grüngelb.

Äther: leicht lösl. mit hellgrüner Farbe.

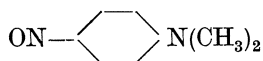
Schwefelsäure, konz.: unter Gasentwicklung schwer mit braungelber Farbelösl.

Salzsäure: wässrige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure hellgelb.

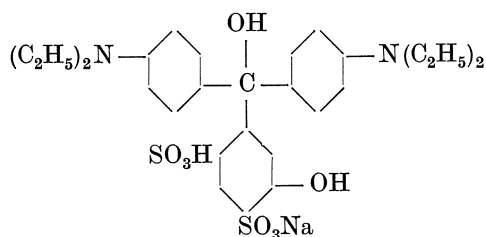
Natronlauge: wässrige Lösung bleibt auf Zusatz von Natronlauge unverändert.

Ammoniak: wie bei Natronlauge.

Verwendung: Als Ultraviolett durchlassendes Lichtfilter.



23. Patentblau. [Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.] Diaminotriphenylmethanfarbstoff (sauer). Dieser als Filterfarbstoff in den Handel gebrachte Farbstoff hat vermutlich nachstehende oder eine ähnliche Konstitution. Kupfern glänzende Kriställchen.



Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: schwer lösl. mit grünstichig blauer Farbe. Die Farbstofflösung kann in einer Verdünnung von 1:250 als Vorratslösung bereitet werden, bei Anwesenheit anderer Farbstoffe, z. B. Tartrazin, wird die Löslichkeit erhöht.

Alkohol: schwer lösl., Farbe wie wässrige Lösung.

Schwefelsäure, konz.: gelb.

Salzsäure, verd.: wässrige Lösung gelb.

Natronlauge, verd.: unverändert.

Ammoniak: unverändert.

Patentblau ist ein sehr reiner transparenter, in dünnen Schichten grünstichiger Farbstoff und läßt bei höherer Konzentration nur die der F-Linie benachbarten Strahlen durch. Er läßt nur wenig Rot passieren und absorbiert Violett sowie Ultraviolett ganz. Lichteinheit und Mischbarkeit sind gut. Durch Mischen mit Filtergelb oder Tartrazin werden rein grüne, durch Mischen mit Kristallviolett oder Rhodamin nur das spektrale Blau durchlassende Filter erhalten.

24. Patentgrün. Saurer Triphenylmethanfarbstoff. Rotglänzende Kriställchen. Im Vergleich mit Patentblau grünstichiger, weniger lichteucht. Die schmälere Rotlücke ist mit Toluidinblau leicht auszufüllen.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: kalt schwer, heiß leichter mit blaugrüner Farbe löslich.

Alkohol: kalt schwer, heiß leichter mit blaugrüner Farbe löslich.

Äther: blaugrün löslich.

Schwefelsäure, konz.: Lösung goldorange.

Salzsäure, verd.: gelbgrün.

Natronlauge, verd.: dunkler grün.

Ammoniak: Allmählich Entfärbung.

25. Phenosafranin. Basischer Chinoniminfarbstoff. Bronzenglänzende, rote Kristalle.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: gelbstichig tiefrot, schwach gelbrote Fluoreszenz.

Alkohol: gelbstichig, tiefrot, verdünnt blautichig, gelbrote Fluoreszenz.

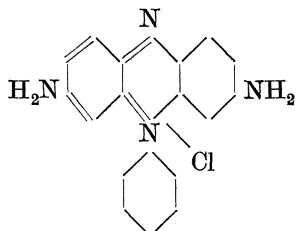
Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz. blaugrün.

Salzsäure, verd.: dunkelkirschrot.

Natronlauge, verd.: Farbstoff flockt blau aus.

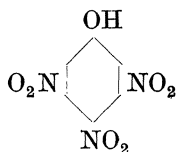
Ammoniak: kaum verändert.



Der Farbstoff wird bisweilen als Filterfarbstoff verwendet, ist aber so wenig lichtbeständig, daß ein damit angefertigter Gelatinefilter bereits in einer halben Stunde merkbar ausbleicht. An ihm wurde von LÜPPO-CRAMER die Desensibilisierungsfähigkeit entdeckt. Siehe LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr. 1920, S. 311. Wegen der Eigenschaft dieses Farbstoffes, die Gelatineschicht und die Finger hartnäckig anzufärben, wird er nicht mehr als Desensibilisator verwendet, wurde vielmehr durch Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb ersetzt.

26. Pikrinsäure. Trinitrophenol, lat. Acidum picronitricum. Konstitutionsformel:

Hellgelbe, kleine Kristallnadeln von sehr bitterem Geschmack, lösl. in



Wasser und Alkohol. Die sogenannte Pikrinsäure ist ein Teerfarbstoff, der ebenso wie seine Alkalisalze seinerzeit für Gelatinegelbfilter verwendet wurde; solche Gelbfilter ändern allmählich ihre Farbe. Als Flüssigkeitslichtfilter werden Pikrinsäurefilter in der Mikrophotographie angewandt.

27. Pyrazolgelb. Vermutlich ein Pyrazolonfarbstoff. Gelbes kristallines Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit grünstichiger Farbe.

Alkohol: kalt sehr schwer, heiß schwer lösl.

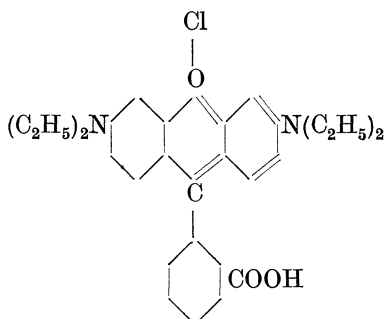
Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: orange.

Salzsäure, verd.: unverändert.

Natronlauge, verd.: Farbe wird dunkler gelb.

Ammoniak: etwas dunkler gegen rötlich.



Das Absorptionsband verläuft im Vergleich zu Filtergelb steiler gegen Grün, daher erscheinen dünnere Pyrazolgelbfilter grünstichiger als Filtergelbschichten. Sehr lichtechter Farbstoff für Gelbfilter.

28. Rapidfiltergrün I und II sind Farbstoffgemische, die zur Herstellung grüner Lichtfilter dienen und von der I. G. Farbenindustrie A. G. für phot. Zwecke in den Handel gebracht werden.

29. Rhodamin B. Braunrotes Pulver (Konstitutionsformel nebenstehend).

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: lösl. blaustichig rot mit gelbroter Fluoreszenz.

Alkohol: leicht lösl. Farbe wie wässrige Lösung.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: hellgelbe Lösung.

Salzsäure, verd.: gelbrot.

Natronlauge, verd.: blaustichiger.

Ammoniak: blaustichiger.

30. Säuregrün F. Saurer Triphenylmethanfarbstoff. Grüne, bronzeglänzende Kristalle.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. blaugrün.

Alkohol: leicht lösl. blaugrün.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: goldorange.

Salzsäure, verd.: gelbgrün.

Natronlauge, verd.: fast Entfärbung.

Ammoniak: Entfärbung und Umschlag zu Hellblau.

Damit hergestellte Lichtfilter sind wenig lichtecht und wenig transparent. Dichte Filter sind für Grün zwischen *E* und *F*, für das äußerste dunkle Rot und für Ultraviolett hinter *H* durchlässig.

31. Säurerhodamin (auch Xylenrot genannt). Saurer Phthaleinfarbstoff. Grünglänzendes rotes Kristallpulver.

Die purpurrote, stark blaustichige Lösung fluoresziert stark und ist für alle roten und blauen Strahlen durchlässig. Mit diesem Farbstoff hergestellte Gelatinefilter haben ein schmales Absorptionsmaximum im Gelbgrün, die Absorptionsgrenze liegt ungefähr bei $620\mu\mu$; sie lassen Reinblau zwischen *F* und *G* durch und absorbieren das ganze Violett und Ultraviolett; die Transparenz dieser Filter ist somit sehr groß.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: dunkelpurpurrot, in Verdünnung blaurot löslich.

Alkohol: kalt lösl., heiß leicht lösl. mit gelbroter, in Verdünnung blauroter Farbe und orangeroter Fluoreszenz.

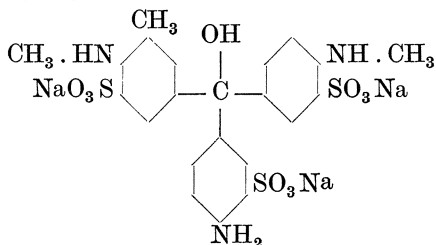
Schwefelsäure, konz.: hell orangegelb.

Salzsäure, verd.: wässrige Lösung hell orangegelb.

Natronlauge, verd.: Farbe unverändert, rote Fluoreszenz.

Ammoniak: Farbe unverändert, rote Fluoreszenz.

32. Säureviolett. Saurer Triaminotriphenylmethanfarbstoff. Wahrscheinlich:



Bronzeglänzende Kristalle.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: lösl. rötlich violett, doch rotstichiger als Kristallviolett.

Alkohol: kalt schwer lösl., Farbe wie oben.

Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: gelbe Lösung.

Salzsäure, verd.: gelbgrün.

Natronlauge, verd.: blaustichiger als die wässrige Lösung mit roter Fluoreszenz.

Ammoniak: unlösl.

Wegen seiner brillanten Farbe und guten Mischbarkeit als Filterfarbstoff an Stelle des basischen Kristallvioletts zur Isolierung des äußersten Rot und des gesamten blauen Spektralgebiets viel verwendet. Wegen seiner geringen Lichtechtheit soll der Farbstoff ebenso wie Kristallviolett einen Kupfersulfatzusatz erhalten.

33. Tartrazin. Gelber Pyrazolonfarbstoff nachfolgender Konstitution. Orange gelbes Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: sehr leicht mit reingelber Farbe lösl.

Alkohol: sehr schwer lösl.

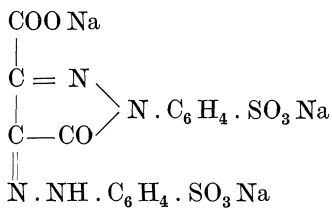
Äther: unlösl.

Schwefelsäure, konz.: lösl. mit grünstichig gelber Farbe.

Salzsäure, verd.: wässrige Lösung wird leicht rotstichig.

Natronlauge, verd.: wässrige Lösung wird dunkler gelb.

Ammoniak: wässrige Lösung wird dunkelgelb mit Rotstich.



Die Absorptionsgrenze dieses sehr reinen gelben Farbstoffes liegt bei E_b , Schichten größerer Dichte zeigen einen Rotstich. Dünne Tartrazinschichten sind ultraviolett durchlässig. Der Farbstoff wird den anderen gelben Farbstoffen zur Herstellung sehr dichter Gelbfilter (Kontrastfilter) vorgezogen und mit blauen Farbstoffen gemischt, für satte Grünfilter verwendet. Tartrazinfilter sind sehr lichtbeständig.

34. Toluidinblau. Basischer Thiazinfarbstoff. Dunkelblaues kristallines Pulver.

Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien:

Wasser: leicht lösl. mit dunkelblauer, etwas rotstichiger Farbe.

Alkohol: kalt schwer lösl. mit rein blauer, in Verdünnung grünstichiger Farbe.

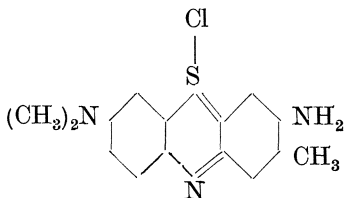
Schwefelsäure, konz.: lösl. mit blauer Farbe.

Salzsäure, verd.: wässrige Lösung unverändert.

Natronlauge, verd.: reiner blau als die wässrige Lösung.

Ammoniak: grünstichiger als die wässrige

Lösung.



Toluidinblauschichten lassen die blauen Strahlen zwischen F und G durch und absorbieren alle roten Strahlen. Soll die Rotdurchlässigkeit von Lichtfiltern beseitigt werden, so geschieht dies am besten mit Toluidinblau. Die Lichtechtheit damit hergestellter Lichtfilter ist sehr groß.

d) Farbstoffe für die Pinotypie und verwandte Verfahren. Farbstoffe für diesen Zweck dürfen nur die unbelichtete Gelatine anfärben und müssen wasserlösl. sein. Es eignen sich hierfür verschiedene Klassen von Teerfarbstoffen.

Literatur: Pina-Handbuch der I. G. Farbenindustrie A. G. (Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, Höchst a. M.). — J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 377 bis 385. — P. KNOCHE, Kinotechnik, 1923, S. 315. — L. LEMAIRE, Brit. Journ. of Phot. 1911, S. 909 und Phot. Rundsch. 1912, S. 64.

e) **Leukobasen.** Unter Leukoverbindungen von Teerfarbstoffen versteht man farblose oder praktisch fast farblose Verbindungen, die sich aus diesen durch Verminderung um ein Atom Sauerstoff oder Vermehrung um zwei Atome Wasserstoff darstellen lassen. Aus dem Leukokörper bildet sich der Farbstoff durch Anlagerung von Sauerstoff oder Entfernung des Wasserstoffs wieder zurück. Leukofarbstoffe werden für einige, allerdings selten verwendete, doch chemisch sehr interessante Kopierverfahren z. B. für die Farbenphotographie benutzt. Nach R. NEUHAUSS eignen sich für Dreifarbenbilder Methylenblau, Auramin, Erythrosin. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 488; E. KÖNIG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1905, S. 342.

f) **Beizfarben.** Unter Beizfarben versteht man Teerfarbstoffe, die auf Metall- und anderen Beizen (auch Mordants genannt) besonders leicht und fest haften und hier ihre Farbe schön zur Geltung kommen lassen. Beizfarbenverfahren werden in der Dreifarbenphotographie und zum Tönen von Kinofilmen verwendet. Zu Beizfarben eignen sich Farbstoffe aller Klassen, jedoch hauptsächlich basische. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 413, 535, 538; EDERS Jahrb. f. Phot., 1915 bis 1920, S. 176; AGFA, Hdb. f. Kinematographie.

Unter Beizmitteln (Mordants) sind in der Photographie Chemikalien zu verstehen, die zwecks Anfärbung mit Teerfarbstoffen in eine andere Substanz übergeführte Silberbilder für die Aufnahme von Farbstoffen empfänglich machen sollen. Als Beizen können Arsensalze, Antimonverbindungen, Chinone der Benzol- und Naphthalinreihe, Chromdioxyd und Chromate, Eisenhydroxyd, Ferri-Sulfat und -Citrat, Ferricyankalium, Ferrocyanblei, Ferrocyan Silber, Ferrocyan Kupfer, Manganoxyd, Silber- und Kupferrhodanid, Zinn-, Titan- und Vanadiunsalze, Gerbsäure und viele andere Anwendung finden. Eine genaue Übersicht mit Literaturangaben findet sich in J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 412 bis 430.

Ferriammoniumcitrat, siehe Ammoniumferricitrat.

Ferrichlorid. Eisenchlorid, lat. ferrum sesquichloratum, frz. perchlorure de fer, engl. perchloride of iron. FeCl_3 . Mol. Gew. 162,3. Braungelbe kristalline Stücke, leicht lösl. in Wasser, und zwar 1 Teil in 0,6 Teilen Wasser bei 15° C. Leicht lösl. in Alkohol, Äther und Glycerin; die wässrige Lösung reagiert sauer. Handelssorte chemisch rein kristallisiert ist für phot. Zwecke und Ätzzwecke den andern Sorten vorzuziehen. Sehr hygroskopisch, zerfließt an der Luft und ist daher gut verschlossen aufzubewahren.

Tabelle 5. Dichte und Gehalt von Eisenchloridlösungen bei 17,5° nach FRANZ. (J. M. EDER, Rez. u. Tab., 12.—13. Aufl., 1927, S. 336)

Dichte	Proz. Fe Cl ₃	Dichte	Proz. Fe Cl ₃	Dichte	Proz. Fe Cl ₃
1,0146	2	1,1746	22	1,3870	42
1,0292	4	1,1950	24	1,4118	44
1,0439	6	1,2155	26	1,4367	46
1,0587	8	1,2365	28	1,4617	48
1,0734	10	1,2568	30	1,4867	50
1,0894	12	1,2778	32	1,5153	52
1,1054	14	1,2988	34	1,4391	54
1,1215	16	1,3199	36	1,5729	56
1,1378	18	1,3411	38	1,6023	58
1,1542	20	1,3622	40	1,6317	60

Erkennung: FeCl_3 gibt mit gelbem Blutlaugensalz Blaufärbung, mit Rhodansalzen auch in sehr verdünnter Lösung blutrote Färbung. Eisenchlorid-

lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung angesetzt, gibt eine weiße, in Ammoniak lösl. Fällung von Chlorsilber, welche die Verbindung als Chlorid kennzeichnet. Verunreinigung durch Ferrosalz weist man dadurch nach, daß man eine verdünnte Eisenchloridlösung mit einigen Tropfen Ferricyankaliumlösung versetzt. Blaufärbung zeigt Ferrosalz an. Die Stärke der Eisenchloridlösung wird durch das spez. Gew. (Aräometer!) bestimmt.

Verwendung: Für Eisenlichtpausverfahren und Eisensilberpapiere (Kallitypie); für Eisenkopierverfahren muß das Chlorid frei von Ferrosalz sein. Zur Herstellung von Ferrioxalat für den Platindruck, für Abschwächer, zum Blautönen und Verstärken von Pigmentbildern mit Gallussäure, zur Blautönung für Silberbilder und als Ätzflüssigkeit für Kupferplatten in der Heliogravüre.

Ferriyankalium, siehe Kaliumferricyanid.

Ferrioxalat. Oxalsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, Mol. Gew. 375,7. Braungrüne oder grünlichgelbe, leicht in Wasser lösl. Schuppen. Man kann Ferrioxalat selbst durch Lösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure darstellen. Nach J. M. EDER, Rez., Tab. und Arbeitsvorschriften, 12. und 13. Aufl., 1927, S. 170 (siehe auch J. M. EDER und E. VALENTA, Sitz.-Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, 1880, Bd. 82; EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 1ff. und S. 125) kann es aus Eisenammoniakalaun, Ammoniak und Oxalsäure als sogenannte Normalferrioxalatlösung dargestellt werden. Das Salz darf keine Ferroverbindungen, die sich beim Versetzen einer verdünnten Probe mit Ferricyankaliumlösung durch Blaufärbung kenntlich machen, enthalten. Ferrioxalat liefert mit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumoxalat sehr schön kristallisierende Doppelsalze.

Verwendung: Im Platindruck, in der Argentotypie, Kallitypie und für Sepiablittpauspapier; es dient auch zum langsamen Abschwächen. Vgl. L. BELITZKI, Phot. Ind., 1924, S. 370. Die Verbindung und ihre Salze sind stark lichtempfindlich (in fester und gelöster Form) und müssen daher im Dunklen aufbewahrt werden.

Ferrisalze, d. s. Eisenoxydsalze, geben nach Zusatz von Ferrosalzen entsprechende Ferroverbindungen, welche zum Tönen von Entwicklungspapieren, Diapositiven und Pigmentdiapositiven Verwendung finden.

Ferrisulfat. Eisenoxydsulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, lat. ferrum sulfuricum oxydatum, frz. Sulfate ferrique, persulfate de fer, engl. Persulphate of iron. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Mol. Gew. 400. Gelblichweißes Pulver, an der Luft wasseranziehend, in Wasser mit brauner Farbe lösl.; die Lösung ist etwas lichtempfindlich und reagiert sauer. Die Lösungen dürfen nicht mit Metallgegenständen in Berührung kommen, da sich viele Metalle in Ferrisulfat auflösen. Es setzt sich mit Silber zu Ferrosulfat und Silbersulfat um, eine Reaktion, die zum Abschwächen von Negativen ausgenutzt wird; die Abschwächung wirkt an dentichteren Stellen stärker als an den dünneren (ähnlich wie Ammoniumpersulfat). Ferrisulfat, in sehr geringen Mengen dem Ammoniumpersulfat zugesetzt, beschleunigt die Abschwächung. Nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 202, empfiehlt MONCKHOVEN Ferrisulfat zum Verstärken von Pigmentbildern. Im Tintenprozeß bewirkt das Ferrisulfat Erhöhung der Schwärzung mit Gallussäure.

Ferrocyanalium, siehe Kaliumferrocyanid.

Ferrioxalat. Eisenoxalat, oxalsaures Eisenoxydul. FeC_2O_4 . Mol. Gew. 144. Es entsteht durch Eingießen einer Eisenvitriollösung in Kaliumoxalatlösung als zitronengelbes Kristallpulver, das im Überschuß von Kaliumoxalatlösung unter Entstehen des Doppelsalzes Kaliumferrioxalat $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit roter Farbe lösl. ist. Kaliumferrioxalat ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wird als der bekannte Eisenentwickler in der Photographie verwendet.

Ferrosulfat. Eisenvitriol, Eisenoxydulsulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisensulfat, lat. Ferrum sulfuricum, frz. Sulfate de fer, engl. Sulphate of iron.

$\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, Mol. Gew. 277,8. Hellgrüne Kristalle in 1,8 Teilen kalten Wassers lösl., in Alkohol unlösl. Die Kristalle verwittern an trockener Luft und überziehen sich an feuchter Luft mit braunem basischem Ferrisulfat. Ferrosulfat wirkt reduzierend auf Silber- und Goldsalze; diese Eigenschaft wird zum Wiedergewinnen von Gold und Silber aus gebrauchten phot. Bädern verwendet.

Erkennung: Eine mit Salzsäure angesäuerte und mit Bariumchlorid versetzte wässrige Lösung gibt einen weißen Niederschlag, der das schwefelsaure Salz nachweist. Rotes Blutlaugensalz gibt eine dunkelblaue Fällung, die als Nachweis von Eisen dient. Eisenvitriol darf für phot. Zwecke nicht in verwittertem Zustand, d. h. mit braunen Krusten überzogen und zerfallen, sondern nur in Form klarer grüner Kristalle verwendet werden. Die Lösung oxydiert im Dunkeln rascher als im Licht, ihre Haltbarkeit wird durch Stehenlassen im Lichte sowie durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure oder Citronensäure erhöht. Trübe, braune Lösungen sind ebenfalls phot. unbrauchbar. Die Lösung soll klar grünlich sein und schwach sauer oder neutral reagieren.

Verwendung: Wegen der reduzierenden Eigenschaft als Entwickler im nassen Kollodiumverfahren und gemeinsam mit Kaliumoxalat als sogenannter Eisenoxalatentwickler für Bromsilberschichten. Das Ferrosulfat wird auch nach EDERS Jahrb. f. Phot. 1907, S. 507, im Fotoldruck der Gelatine zugesetzt. Die Doppelsalze des Ferrosulfats mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat sind beständiger als das Ferrosulfat. Letzteres, das schwefelsaure Eisenoxydulammonium $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, wirkt in wässriger Lösung als Wärmefilter.

Filterblau, siehe Farbstoffe, b) Filterfarbstoffe.

Filterblaugrün, siehe Farbstoffe, b) Filterfarbstoffe.

Filtergelb, siehe Farbstoffe, b) Filterfarbstoffe.

Filterrot, siehe Farbstoffe, b) Filterfarbstoffe.

Fischleim, siehe Leim.

Fixiernatron, siehe Natriumsulfat.

Fixiernatronzerstörer, siehe Kaliumpercarbonat, Kaliumpersulfat.

Fluoreszeinnatrium, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Formalin, Formaldehyd, Formol, frz. Aldehyde formique, engl. formic aldehyde. H. CHO, Mol. Gew. 30. Farblose Flüssigkeit mit einem Gehalt von 35 bis 40% gelöstem Formaldehydgas und stechendem, zu Tränen reizendem Geruch, von neutraler bis schwach saurer Reaktion. Das spez. Gew. der Handelsware ist 1,08 bis 1,095. Zwecks größerer Haltbarkeit enthält Formalin 12 bis 15% Methylalkohol. Aus ammoniakalischer Silbernitratlösung wird beim Erwärmen durch Formalin ein Silberspiegel abgeschieden.

Prüfung: Formalin darf, mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, weder auf Zusatz von Silbernitrat, Bariumchlorid und Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung zeigen.

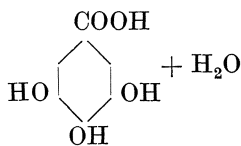
Prüfung auf Stärke der Lösung: 1 g Kaliumbichromat wird in 50 ccm dest. Wasser gelöst, außerdem werden 5 ccm der Probe mit 100 ccm Wasser vermischt; 12 ccm dieser Mischung fügt man unter Umrühren der Kaliumbichromatlösung zu und dazu noch 10 ccm konz. Schwefelsäure, läßt das Ganze 5 Minuten lang stehen und beobachtet die eintretende Farbveränderung. Wird die Farbe schön blaugrün oder smaragdgrün, so ist die Probe mindestens 35%ig. Gelbgrüne oder grasgrüne Farbe zeigt geringeren Gehalt an Formalin, rote oder bräunliche Farbe eine wesentlich schwächere Lösung an. Die Gehaltsbestimmung kann auch durch Oxydation des Formaldehyds mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure vorgenommen werden.

Verwendung: Infolge seiner Gerbungskraft für Gelatine wird es in der

phot. Praxis häufig als Härtungsmittel für Emulsionen und als Zusatz zu Fixierbädern, zum Härten von Pigmentübertragungspapieren- und Pigmentdrucken verwendet. Formalin wirkt auf Bakterien tödend und wird daher zum Konservieren von phot. Kleistern benutzt. Es dient des ferneren zum Abziehen von Gelatine-negativen von Glas; für stark klebende Lichtdruckplatten wird dem Feuchtwasser Formalin zugesetzt. Formalin zersetzt sich im Licht und verflüchtigt schließlich; es ist deshalb in verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufzubewahren. Bezüglich Gerbung der Gelatine durch Formalin vgl. A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, in EDERS Jahrb. f. Phot., 1908, S. 499; R. ABEGG und P. SCHRÖDER, ebenda, S. 498. W. MOELLER, Kolloid-Zeitschr. 1921, S. 45.

Gallussäure, Galläpfelsäure, lat. Acidum gallicum, frz. Acide gallique, engl. Gallic acid, Trioxylbenzoesäure.

In vielen Pflanzen und besonders in den Galläpfeln enthalten. Schmelzpunkt 220 bis 240° C. Kleine, leichte, gelbweiße, seidenglanzende Kristalle, die in 100 Teilen kaltem und in 3 Teilen kochendem Wasser lösl. sind. Die wässrige



Lösung hat herben Geschmack und saure Reaktion. Leicht lösl. in Alkohol, schwer lösl. in Äther, auch lösl. in Glycerin. Die wässrige Lösung gibt mit Ferrisalzlösungen blauschwarze Fällung. Gallussäure reduziert Edelmetallsalze, eine Eigenschaft, die bei der Verstärkung von Trockenplatten mit Gallussäure, zur

physikalischen Entwicklung ankopierter Aristopapiere und zur Verstärkung echter Platindrucke Verwendung findet. Mittels Gallussäure lassen sich Cyanotypien in Tintenbilder umwandeln; im Tintenkopierverfahren gibt sie mit Ferriverbindungen blauschwarze Fällung. Sie dient auch — wie die Gerbsäure — zur Verstärkung von Pigmentbildern. Die Aufbewahrung der Gallussäure hat in verschlossenen Gefäßen zu erfolgen.

Gelatine, siehe Leim.

Gelbes Blutlaugensalz, siehe Kaliumferrocyanid.

Gerbsäure, Gallusgerbsäure, Tannin, lat. Acidum tannicum, frz. Acide tannique, engl. Tannic acid. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$. Im Tee, in den Knoppeln und Galläpfeln. In reinem Zustand hellgraue oder ganz rein weißes Pulver, auch kleine, glänzende Kristallschuppen. Gerbsäure ist lösl. in einem Teil Wasser, in zwei Teilen Alkohol, ferner in Äther, Chloroform und Benzin. Die wässrige Lösung schmeckt herb, zusammenziehend und gerbt die tierische Haut. Leim (Gelatine) und Eiweiß werden aus seinen Lösungen ausgefällt. Durch Kochsalz wird aus einer 20%igen wässrigen Gerbsäurelösung die Säure ausgefällt. Auf Zusatz von Ferrisalzlösungen entstehen schwarze Niederschläge, daher findet auch die Gerbsäure im Tintenkopierverfahren Verwendung. Mit Kaliumpermanganat verstärkte Pigmentdiapositive können mit Tanninlösungen schwarz gefärbt werden. Es dient zum Brauntönen von Blaueisendrucken. Auf Zusatz von Tannin lassen sich Jodsilber- und Bromsilberkollodiumschichten trocken belichten (Tannintrockenverfahren). E. GOLDBERG empfiehlt ein verbessertes Tannintrockenverfahren zur Herstellung stark verkleinerter Photographien auf Kollodium (Phot. Ind. 1917, S. 448).

Glanzwachs, siehe Wachs.

Glycerin. Ölsüß, lat. Glycerinum, frz. Glycérine, engl. Glycerine. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Mol. Gew. 92. In reinem Zustand farblose dickflüssige, stark hygroskopische Flüssigkeit (Glycerin kann bis zu 60% Wasser anziehen) von süßem Geschmack, spez. Gew. 1,265 bei 15° C. Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar und reagiert neutral. Unlösl. in Äther, Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Glycerin ist meist wasserhaltig (ungefähr 10 bis 15% Wasser) und hat dann ein spez. Gew. 1,235 bis 1,225; die Bewertung des Handels-

glycerins wird nach dem Gehalt an wasserfreiem Glycerin vorgenommen. Es sind Glycerinsorten mit normalem spez. Gewicht, aber nur 30% Glyceringehalt im Handel. Das technisch reine Glycerin ist meist gelblich gefärbt und, sofern es nicht kalkhaltig ist, in der Photographie usw. verwendbar. Der Kalkgehalt wird nachgewiesen, indem man einige Kubikzentimeter Glycerin mit dem gleichen Volumen Wasser mischt und mit etwas Ammoniumoxalatlösung versetzt. Ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat zeigt Kalkgehalt an. Für Emulsionszwecke muß chemisch reines Glycerin verwendet werden, das Glycerin darf keine reduzierenden Substanzen enthalten. 5 ccm Glycerin mit 5 ccm Ammoniak und 5 Tropfen Silbernitrat versetzt, dürfen in 15 Minuten keine Trübung geben. Glycerin ist wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft in verschlossenen Flaschen aufzubewahren. Der Nachweis von Glycerin wird beim Erhitzen einer Probe mit wasserfreiem Glaubersalz durch das Auftreten von Akroleingeruch erbracht.

Verwendung: Als Zusatz zu Entwicklerpapieremulsionen und Kollodiumemulsionen; um die Schicht geschmeidig zu halten; zum gleichen Zweck auch als Zusatz zum Pigmentpapier. Verwendung im Einstaubverfahren. Zusatz zum Feuchtwasser für Lichtdruck und für Leimwalzen. Glycerin wird bisweilen durch Glykol oder Perkaglycerin (siehe dort) ersetzt.

Glykokoll. Aminoessigsäure, Leimsüß. $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$. Große farblose Kristalle mit süßem Geschmack und dem Schmelzpunkt 223 bis 226° C. In Wasser und Alkohol leicht lösl., in Äther fast unlösl. Es liefert mit Säuren und Basen salzartige Verbindungen.

Verwendung: Glykokollnatrium, $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COONa}$ ist an Stelle von Alkalien in Entwicklern verwendbar. Eine 20%ige Glykokollnatriumlösung wurde seinerzeit von den Farbwerken in Höchst unter dem Namen Pinakolsalz in den Handel gebracht und war bei Gegenwart von rotem Blutlaugensalz als Abschwächer für Silberdrucke verwendbar.

Glykol, Äthylenalkohol, Äthylenglykol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Farblose, klare Flüssigkeit von süßem Geschmack. Spez. Gew. 1,125. Siedepunkt 196° bis 197° C. Erstarrungspunkt $-17,4^\circ$ C. Mit Wasser und Alkohol mischbar. In Äther ist etwa 1% lösl.

Glykol verhält sich physikalisch und chemisch ähnlich wie Glycerin, ist weniger zähflüssig als dieses und daher ein brauchbares Ersatzmittel für letzteres. Glykol wird im großen unter dem Namen Tego-Glykol hergestellt, das eine schwach gelbliche, neutrale, süß schmeckende Flüssigkeit darstellt.

Glykolsäure. Oxyessigsäure. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$. Schmelzpunkt 80° C. Weißes, grobkristallines Pulver, leicht lösl. in Wasser, Alkohol und Äther. Über Ersatz der Citronensäure durch Glykolsäure vgl. K. KIESER, Phot. Ind. 1918, S. 186; Phot. Korr. 1918, S. 359; J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl. S. 256.

Goldchlorid. Chlorgold, salzsaures Gold, lat. Aurum chloratum, frz. Chlorure d'or, engl. Chloride of gold. AuCl_3 . Mol. Gew. 303,7. Goldchlorid ist entweder als gelbes kristallisiertes Salz oder in bräunlichen Stücken im Handel; hygroskopisch und zerfließlich. In Röhren eingeschmolzen im Handel erhältlich. Reagiert infolge HCl-Gehaltes stets etwas sauer. Das braune Salz ist reiner und mehr goldhaltig. Leicht lösl. in Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösungen haben gelbe Farbe. Neutrales Goldchlorid ist kaum im Handel erhältlich, das Salz reagiert meist sauer und hat die Formel $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ mit 3 bis 5 Mol. Kristallwasser und ist eine braune, kristalline, sehr hygroskopische Masse. Siehe J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 45.

Erkennung: Fügt man zu einer wässrigen Goldchloridlösung ein kleines Stück Aluminium oder Zinkblech, so fällt metallisches Gold als braunes Pulver

unter Verlust der gelben Farbe der Lösung aus. Der Goldniederschlag wird auf ein chemisch reines Papierfilter gebracht, mit dest. Wasser einigemal gewaschen; nach dem Trocknen des Filters erhitzt man den Goldniederschlag in einem kleinen Porzellantiegel, bis das Filter verascht ist. Der gelbe, aus metallischem Gold bestehende Rückstand muß beim Hämmern goldglänzend werden. Das Filtrat muß mit Silbernitrat einen weißen in Ammoniak lösl. Niederschlag geben, womit das Vorliegen eines Chlorids bestätigt wird. Ein anderer, sehr sicherer und empfindlicher Nachweis von Gold ist das Eintreten der Goldpurpurreaktion: Zu einer in Wasser gelösten Probe fügt man etwas Zinnchlorürlösung, die mit wenig Chlorwasser versetzt wurde. Selbst sehr verdünnte Goldlösungen geben damit eine purpurrote Färbung oder Fällung.

Ermittlung des Goldgehaltes: 0,5 g Goldchlorid werden auf einer empfindlichen Wage gewogen und in einem Becherglas in 50 ccm dest. Wasser unter Zusatz einiger Tropfen HCl gelöst. Zur kochenden Goldlösung wird portionenweise die Eisenvitriollösung hinzugefügt, wobei braune Fällung entsteht. Nach 15 Minuten Kochen bringt man den Niederschlag auf ein aschenfreies Filter, wäscht einigemal mit heißem Wasser nach, trocknet das Filter samt Inhalt und erhitzt es in einem gewogenen Porzellantiegel. Der Niederschlag von gelbem Goldchlorid soll ungefähr 0,23 g wiegen. Goldchloridlösungen sollen nur mit dest. Wasser hergestellt und in braunen Flaschen aufbewahrt werden.

Verwendung: Für Goldtonbäder.

Goldchloridkalium. Kaliumgoldchlorid, Kaliumaurichlorid. $\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl}$. Mol. Gew. 378,2. Darstellung des wasserfreien Salzes nach A. LAINER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1891, S. 118 und J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, S. 47. Gelbe luftbeständige, leicht lösl. Kristalle mit 52% Goldgehalt. Der Goldgehalt ist oft infolge von Anwesenheit von KCl bedeutend geringer; er wird wie bei Goldchlorid bestimmt. Das Handelsprodukt enthält zwei Moleküle Kristallwasser und besteht aus gelben an der Luft verwitternden Kristallen.

Verwendung: Für Goldtonbäder.

Goldchloridnatrium. Natriumgoldchlorid, Natriumaurichlorid, lat. Aurum natrium chloratum, frz. Chlorure d'or et de sodium, engl. Chloride of gold and sodium. $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Mol. Gew. 398,2. Hellgelbe, ziemlich luftbeständige Kristalle, mit einem (theoretischen) Goldgehalt von etwa 49%, leicht lösl. in Wasser. Das im Handel erhältliche Goldsalz enthält oft soviel NaCl, daß der Goldgehalt kaum die Hälfte beträgt. Die Bestimmung desselben erfolgt wie beim Goldchlorid. Es ist ein Zeichen einer Verunreinigung mit NaCl, wenn beim Lösen des Salzes in absolutem Alkohol ein Teil ungelöst bleibt. Der hohe Natriumchloridgehalt wirkt ungünstig auf die Tonung ein.

Goldgehalt der gebräuchlichen Goldsalze. Nach F. WENTZEL in J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 48. Es werden im nachstehenden chemisch reine Produkte vorausgesetzt.

1 g braunes Goldchlorid (AuCl_3)	0,648 g Gold
1 g Chlorgold, kristallisiert ($\text{AuCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$)	0,580 g „
1 g gelbes saures Chlorgold ($\text{AuCl}_3\text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$)	0,478 g „
1 g Natriumgoldchlorid ($\text{AuCl}_3\text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$)	0,495 g „
1 g Kaliumgoldchlorid, wasserfrei (AuCl_3KCl)	0,521 g „
1 g Kaliumgoldchlorid, wasserhaltig ($\text{AuCl}_3\text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$)	0,476 g „

Verwendung: Zu Goldtonbädern.

Tabelle 6. Sich gegenseitig ersetzende (äquivalente) Mengen der für den praktischen Gebrauch in Frage kommenden Goldverbindungen. Nach F. WENTZEL in J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 48.

Bezeichnung	Reines Gold	Saures Chlorgold	Natriumgoldchlorid, kristallisiert	Kaliumgoldchlorid, wasserfrei	Kaliumgoldchlorid, kristallisiert
Chemische Formel	Au	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl}$	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Mol.-Gewicht	197,2	412	398	378	414
Äquivalente Mengen	1 0,648 0,580 0,478 0,495 0,521 0,476	2,089 1,357 1,213 1 1,035 1,089 0,995	2,018 1,310 1,172 0,966 1 1,052 0,961	1,917 1,245 1,113 0,917 0,949 1 0,913	2,099 1,363 1,219 1,004 1,040 1,095 1

Gummi arabicum. Lat. Gummi arabicum, frz. Gomme arabique, engl. Arabic gum. Gummi arabicum ist wie alle Gummiarten ein den Kohlehydraten nahestehendes Pflanzensekret, das nicht wie der Name glauben macht in Arabien, sondern in Afrika und zwar hauptsächlich in der Nilgendend unter dem Namen Kordofan-Sudangummi von einer Akazienart gewonnen wird. Diese Sorte ist die in der Pharmazie verwendete und soll auch in der Photographie und Reproduktionstechnik anderen Sorten vorgezogen werden.

Kordofangummi bildet gelblichweiße, von Rissen durchzogene, spröde, kugelige Stücke bis zu 2 cm Durchmesser. Gummi arabicum besteht hauptsächlich aus Arabin, d. i. eine Verbindung von Arabinsäure mit Kalk oder Magnesia. Gummi arabicum ist unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Glycerin. In Wasser quillt es wie alle Gummiarten und löst sich darin — besonders leicht beim Erwärmen — auf. Es ist auch löslich in Chloralhydratlösung. Wässrige Lösungen sollen nur schwach sauer reagieren und geruchlos sein. Alkohol fällt Gummi arabicum aus seiner wässrigen Lösung aus, durch Boraxzusatz werden Gummilösungen dickflüssiger. Mit doppelchromsauren Salzlösungen gemischte Gummilösungen sind praktisch nicht lichtempfindlich. Trockene „Chromatgummischichten“ sind ungefähr so empfindlich wie „Chromatgelatineschichten“.

Die Handelssorten werden nach ihrer Herkunft und den Handelsplätzen bezeichnet. Außer dem Kordofangummi sind als Gummi arabicum noch Gezirehgummi und Senegalgummi im Handel, die jedoch wegen ihrer stark wechselnden Eigenschaften für photographische Zwecke nicht verwendet werden sollen. Die vielen Handelssorten von Gummi arabicum sind sehr schwierig zu unterscheiden. Das Gummi arabicum wird von Drogengroßhändlern ausgelesen, woher auch der Handelsname Gummi arabicum electum stammt. Farblose und weiße Stücke führen die Handelsbezeichnung Gum. arab. albissimum. Gum. arab. electum wird in zwei Sorten gehandelt, die auch gelbe und rötliche Stücke enthalten; es wird in der Photographie und Reproduktionstechnik am häufigsten verwendet. Rötliche Sorten werden oft gebleicht und widerrechtlich als „albissimum“ gehandelt. Das im Handel befindliche Gum. arab. in Pulverform ist meist stark verunreinigt und sollte daher nicht verwendet werden.

Verwendung: Mit einem doppelchromsauren Salz und Mineralfarben gemischt zur Herstellung von sogenannten Gummidrucken, zur Ausübung der modernen direkten Positivverfahren, zur Herstellung von Kopien auf Zinkplatten für Zwecke des Offsetdruckes, für photolithographische Umdruckpapiere, im Einstaubverfahren, für Klebemittel.

Guttapercha, siehe Kautschuk.

Hirschhornsalz, siehe Ammoniumcarbonat.

Höllenstein, siehe Silbernitrat.

Holzessig, siehe Essigsäure.

Holzgeist, siehe Methylalkohol.

Hydrazin. Diamid. $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Mol. Gew. 32. Spez. Gew. 1,0114. Siedepunkt $113,5^\circ \text{C}$. An der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Im Handel meist als Sulfat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$). In Form schwer lösl., leicht kristallisierender, dicker, glänzender Tafeln, von denen sich 1 Teil in etwa 35 Teilen Wasser löst. Ähnliche Eigenschaften hat das Hydrazinchlorid $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Das gleichfalls handelsübliche Hydrazinhydrat ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$) ist eine an der Luft rauchende, fast ölige, stark lichtbrechende, alkalisch reagierende und ammoniakartig riechende Flüssigkeit. Hydrazin und dessen Salze reduzieren Silber- und Kupfersalze.

Verwendung: Werden Trockenplatten und Entwicklungspapiere in Lösungen von Hydrazin oder Hydroxylaminsalzen oder deren Abkömmlingen gebadet, erhalten sie die Eigenschaft, ein durch Auskopieren sichtbares Bild zu geben; bei nur kurzer Belichtung lassen sich die Emulsionen entwickeln. Derartige Emulsionen sind auch gegen starke Überbelichtung wenig empfindlich (Solarisationsverhütung). Die seinerzeit in England in den Handel gebrachte Hydraplatte enthielt derartige Salze (siehe Phot. Ind. 1911, S. 737).

Hydroxylamin. NH_2OH . Schmelzpunkt 33°C . Für phot. Zwecke kommt nur das salzsaure Salz, das Hydroxylaminchlorhydrat ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) in Betracht. Mol. Gew. 69,5. Es ist zum Unterschiede von Ammoniumchlorid in Wasser und Alkohol lösl.; die wässrige Lösung reagiert sauer. Das feste Salz schäumt beim Erhitzen im Reagenrohr auf, ohne zu sublimieren. Das technisch reine Salz, Reduziersalz genannt, kann zur Gewinnung von Silber aus Silberrückständen Verwendung finden (vgl. A. LAINER, Phot. Korr. 1890, S. 155 und 209). Aus Lösungen von Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat fällt mit Hydroxylaminsulfat und Lauge dunkles Silber, Quecksilber bzw. Kupfer unter lebhafter Gasentwicklung aus. Auch angesäuerte Goldchloridlösungen werden rasch quantitativ zu Gold reduziert, Platinsalze brauchen längere Zeit zur Reduktion.

Hyposulfit, siehe Natriumthiosulfat.

Isokol, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Japanlack. frz. Vernis du Japon, engl. Japan varnish. Japanlack ist der eingedickte Milchsaft des japanischen Lackbaumes, wird an der Luft emailartig hart und sehr widerstandsfähig gegen Wasser, Säuren und Laugen. Unter diesem Namen sind auch andere, künstliche, widerstandsfähige Lacke im Handel, und werden unter anderem für Druckfarben zwecks Vervielfältigung negrographischer Lichtpausen durch lithographischen Umdruck verwendet.

Jod, lat. Jodum, frz. Jode, engl. Jodine. J. Chem. Element mit dem Atomgewicht 126,9. Grauschwarze, trockene, metallisch glänzende Täfelchen oder Blätter mit eigenartigem Geruch, die sich beim Erwärmen unter Bildung eines blauvioletten Dampfes verflüchtigen, an den kalten Stellen des Erwärmungsfäßes jedoch wieder abscheiden (sublimieren). Da beim Verdampfen Verunreinigungen zurückbleiben, wird das Jod auf diese Weise gereinigt und für den Bedarf des Chemikers und Apothekers usw. als Jodum resublimatum ge-

handelt. Schmelzpunkt: 113 bis 116° C. Spez. Gew. 4,933. Jod ist in Wasser äußerst wenig lösl., leicht jedoch in Jodkaliumlösung (sogenannte Jod-Jodkaliumlösung), in Alkohol (Jodtinktur), Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, u. a. Jodlösungen sind braun und riechen meist nach Jod. Jod färbt die Haut braun. Stärkekleister wird durch freies Jod blau gefärbt (Jodstärkereaktion). Die Apothekerware ist für phot. Zwecke genügend rein.

Verwendung: Alkoholische Jodtinktur dient im nassen Verfahren zum Abreiben der Glasplatten kurz vor dem Aufgießen des jodierten Kollodiums, um etwa vorhandene Silbersalzpuren zu lösen. Jod wird dem Negativkollodium zur Kontrastvermehrung zugesetzt. Stark verdünnte Lösungen von Jod in Cyankaliumlösung wirken auf Negative und Silberbilder abschwächend und dienen auch zur Entfernung von Silberflecken von den Händen oder aus Wäsche. Es bildet sich dabei Jodsilber, das durch Fixiernatron entfernt wird. Jod ist in braunen Gläsern mit eingeriebenen Glasstopfen aufzubewahren.

Entfernen von Jodflecken: Jodflecke entfernt man von den Händen oder aus der Wäsche durch Befeuchten mit Ammoniak oder Fixiernatronlösung. Die Entfernung gelingt auch durch Benetzen mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium bis zum Dunkelbraunwerden der Flecke, nachherigem Benetzen mit verdünnter Salzsäure oder Bisulfitlauge, dann Befeuchten mit Salmiakgeist und Waschen mit warmem Wasser.

Entfernen von Silbernitratflecken: Außer durch Benetzen mit der sehr giftigen Cyankaliumlösung können Silberflecke sehr gut mit einer Jodkaliumlösung beseitigt werden. Beim Betupfen der Silberflecke entsteht gelbes Jodsilber, das durch Fixiernatronlösung entfernt wird.

Jodammonium, siehe Ammoniumjodid.

Jodkalium, siehe Kaliumjodid.

Jodnatrium, siehe Natriumjodid.

Jodquecksilber, siehe Quecksilberjodid.

Judenpech, siehe Asphalt.

Kachin, siehe Brenzkatechin unter Entwickler.

Kali, kaustisches, siehe Kaliumhydroxyd.

Kalilauge, siehe Kaliumhydroxyd.

Kaliumacetat, essigsäures Kalium. $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Mol. Gew. 98. Zerfließliche, leicht in Wasser lösl. Kristalle.

Verwendung: Für Goldtonbäder für Auskopierpapiere, um schwarzblaue Bilder zu erhalten.

Kaliumalaun, siehe Alaune.

Kaliumbichromat, doppeltchromsaures Kalium, Kaliumbichromat, rotes chromsaures Kalium, Chromkali, lat. *Calium bichromicum*, frz. *Bichromate de potasse*, engl. *Bichromate of potash*. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Mol. Gew. 294,2. Große orangefarbene, luftbeständige Kristalle, von herbem Geschmack. Lösl. in Wasser, unlösl. in Alkohol. In 100 Teilen Wasser lösen sich bei 10° C 7,4 Teile, bei 15° C 9,5 Teile, bei 20° 12,4 Teile des Salzes. Löslichkeit der Bichromatsalze. W. KÖSTERS, Phot. Rundschau, 1912, S. 223.

Erkennung und Prüfung: Das Vorliegen eines Bichromats ist daran zu erkennen, daß die orangefarbene Lösung auf Zusatz von Ammoniak hellgelb wird. Auf Zusatz von Bleinitrat oder Bleiacetatlösung zu einer wässrigen Probe fällt gelbes Bleichromat (Chromgelb) aus. Eine wässrige Lösung des Salzes, mit Überchlorsäure versetzt, gibt eine kristalline Fällung, die das Vorhandensein von Kalium beweist. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt so, wie bei Ammoniumbichromat angegeben wurde. Das käufliche Salz (Apothekerware) ist für phot. Zwecke rein genug. Zwecks raschen Auflörens zerkleinert man es in einer Reibschale, wegen des gesundheitsschädlichen Staubes jedoch nicht trocken, sondern reichlich mit

Wasser benetzt. Staub von Bichromaten soll bei häufigem Einatmen Zerstörung der Nasenscheidewand bewirken. Nach dem Arbeiten mit Lösungen der doppelt-chromsauren Salze sind die Hände mit warmem Seifenwasser und Bürste sowie mit verdünnter Bisulfitlauge oder stark verdünntem Ammoniak zu reinigen. Wunde Finger sind mit Fingerlingen zu schützen, widrigenfalls bösartige Geschwüre auftreten können. Um sich vor Chromvergiftungen zu schützen, empfiehlt H. BERGER im „Photograph“ (Bunzlau), die Hände in Zeitabschnitten von mehreren Stunden mit Seife zu waschen, jedesmal nachher einzufetten und die Handtücher oft zu wechseln. Durch das mehrmalige Waschen werden die Chromate aus der Haut entfernt, in die sie noch nicht tief eindringen konnten. Die Fettereime bestehe aus Glycerin, Lanolin und Borsäure.

Chromdermatitis in Lichtpausereien. H. J. PARKHURST erwähnt im Archiv Dermatol. Syphilidol., 12. Bd., 1925, S. 253, daß Chromdermatitis in Lichtpausereien, in denen Chromate verwendet werden, vorkommt und empfiehlt als Vorbeugungsmittel, die Hände öfters ausgiebig in gesättigter Natriumbisulfitlösung zu baden und dann gut zu waschen.

Verwendung: Als Sensibilisierungslösung bei den sogenannten Chromatverfahren, in Lösungen für den Ozobrom- und Carbrodruck, zum Verstärken und Abschwächen, zum Entfernen von Lichthöfen, als Vorbad gegen Solarisation, als Umkehrbad für Farbrasterplatten, als Zusatz zu Chlorsilberauskopier-Emulsionen, um hartes Kopieren zu bewirken (Rembrandtpapier), nach J. STERRY als Vorbad für weich zu entwickelnde Bromsilberdrucke nach harten Negativen (siehe EDERS Jahrb. f. Phot. 1904, S. 422), ferner für Bleichbäder bei der indirekten Schwefeltonung, als Entwicklerbestandteil für Eisensilberpapiere (Kallitypie) und zum Auffrischen vergilbter Albuminbilder. Kaliumbichromat ist giftig und daher unter Verschuß aufzubewahren.

Kaliumbioxalat. Saures Kaliumoxalat. $\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Mol. Gew. 146,1. Farblose, sauer schmeckende Kristalle, leicht lösl. in Wasser, schwer in Alkohol. Die wässrige Lösung reagiert sauer.

Verwendung: Als Ätzmittel in der Lithographie.

Kaliumbromid. Bromkalium, lat. Calium bromatum, frz. Bromure de potasse, engl. Bromide of potassium. KBr. Mol. Gew. 119. Farblose würfelförmige, luftbeständige Kristalle, die in Wasser von 15° C im Verhältnis von einem Teile Salz zu 1,6 Teilen Wasser lösl. sind. In Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich.

Erkennung und Prüfung: Bromide, mit konz. Schwefelsäure erwärmt, zersetzen sich unter Entwicklung gelbbrauner, an feuchter Luft rauchender stechend riechender Dämpfe von Bromwasserstoff; die im Probierrohr befindliche Lösung wird durch Aufnahme von Bromwasserstoff rot. Auf Zusatz von Silbernitratlösung zur Bromkaliumlösung fällt gelbliches Bromsilber aus, das in Salpetersäure unlösl., in Ammoniak schwer, in Cyankalium und Natriumthiosulfatlösung leicht lösl. ist. Einige Tropfen Überchlorsäure, zur Bromkaliumlösung gefügt, bewirken einen weißen Niederschlag, der die Anwesenheit von Kalium bestätigt. Wässrige Bromkaliumlösung soll neutral reagieren, alkalische Reaktion deutet auf Verunreinigung mit Kaliumcarbonat. Das Salz ist häufig mit Kaliumchlorid verunreinigt, eine geringe Menge davon ist für phot. Zwecke unschädlich. Eine größere Menge von Kaliumchlorid ist wie folgt nachweisbar: 10 ccm 3%iger Lösung werden mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt und dürfen bis zur bleibenden Rötung nicht mehr als 24,5 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silbernitratlösung verbrauchen. Gepulvertes Bromkalium, in eine weiße Porzellanschale gebracht, darf sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben, widrigenfalls Verunreinigung

mit bromsaurem Kalium vorliegt. Gehalt an Schwermetallen, Kaliumsulfat und Bariumsalz liegt vor, wenn je 20 ccm wässriger Bromkaliumlösung durch Schwefelwasserstoffwasser, Bariumnitratlösung oder verdünnte Schwefelsäure verändert werden. Geringer Jodgehalt ist unschädlich. Aus verlässlicher Quelle bezogenes Kaliumbromid, besonders Apothekerware, ist für phot. Zwecke hinreichend rein.

Verwendung: Zur Herstellung von Bromsilberemulsionen für Trockenplatten und Papiere, für Quecksilberchloridverstärker, Zusatz zu Entwicklern als Verzögerer und schleierverhinderndes Mittel, für Bleichbäder zur indirekten Schwefel- und Selentionung, für Bromöldruckbleichbäder und für Ozobromlösungen.

Kaliumcarbonat. Kohlensaures Kalium, Pottasche, lat. *Calium carbonicum*, frz. *Carbonate de potasse*, engl. *Carbonate of potash*. K_2CO_3 . Mol. Gew. 138,2. Weißes, an der Luft zerfließendes, kristallines Pulver, sehr leicht lösl. in Wasser (unter Wärmebildung): bei 15° C löst sich ein Teil in 0,9 Teilen, bei 100° C in 0,64 Teilen Wasser. Unlösl. in Alkohol. Die wässrige Lösung schmeckt laugig, reagiert alkalisch und absorbiert Kohlensäure aus der Luft, wodurch sie in Kaliumbicarbonat umgesetzt wird. Die Vorratsflaschen dürfen nicht mit Glasstopfen verschlossen werden, da diese am Flaschenhalse leicht festbacken.

Erkennung und Prüfung: Eine Probe wird im Reagenzrohr in dest. Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt: die Lösung braust unter Kohlendioxydentwicklung heftig auf. Eine zweite Probe, bis zur sauren Reaktion mit Überchlorsäure versetzt, gibt einen weißen Niederschlag, der das Vorhandensein eines Kaliumsalzes beweist.

Rohe Pottasche ist mit Kaliumchlorid und Kaliumsulfat verunreinigt und daher für phot. Zwecke nicht verwendbar. Gereinigte Pottasche (*Calium carbonatum depuratum*) muß sich in Wasser (1 : 1) schnell und klar lösen. Gibt die Lösung auf Zusatz von Salpetersäure bis zur sauren Reaktion und nach Zugabe von Silbernitratlösung einen weißen in Ammoniak lösl. Niederschlag, so liegt eine Verunreinigung mit Chloriden vor, gibt die salzsaure Lösung mit Bariumchlorid eine weiße Fällung, so handelt es sich um eine Verunreinigung mit Sulfaten. Treten nur geringe Trübungen auf, so ist die Pottasche als hinreichend rein zu bezeichnen.

Verwendung: Als Alkali in Entwicklern, in stark verdünnter Lösung zum Abschwächen zu dunkler Blaupausen und Pigmentdrucke, da sie der Chromatgelatine Chrom entzieht. Sie dient auch in Lösung 1 : 1 zum raschen Trocknen von Negativen, da sie der Gelatine das Wasser entzieht; so behandelte Negative können nach Entfernung des Lösungsüberschusses kopiert werden, müssen aber nachträglich der Erhaltung wegen gewässert werden.

Kaliumchlorat. Chlorsaures Kalium, lat. *Calium chloricum*, frz. *Chlorate de potasse*, engl. *Chlorate of potash*. $KClO_3$. Mol. Gew. 122,6. Farblose, blättrige Kristalle oder weißes Kristallpulver. Schwer lösl. in kaltem, leicht lösl. in warmem Wasser, unlösl. in Alkohol. Beim Erhitzen gibt das Salz Sauerstoff ab, mit Schwefel verrieben wird es heftig explosiv.

Erkennung: Überchlorsäure zu einer kalt gesättigten Kaliumchloratlösung gefügt, gibt einen weißen kristallinen Niederschlag; Nachweis von Kalium. Der Nachweis von Chlorat wird dadurch erbracht, daß nach dem Zufügen von Salzsäure zu einer Kaliumchloratlösung und Erwärmen derselben an seinem Geruch und an der gelben Farbe erkenntliches Chlorgas entweicht.

Verwendung: Als Sauerstoff abgebende Substanz in Blitzlichtpulvern und als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für Platinpapiere, um härtere Abzüge zu erzielen. Da Kaliumchlorat mit brennbaren Stoffen sehr explosive Mischungen

gibt, die durch Reibung oder Stoß leicht explodieren, darf es niemals bei Gegenwart solcher Stoffe gepulvert werden. Das Pulvern soll auch nicht mit Metallgegenständen erfolgen.

Kaliumchromat. Einfach chromsaures Kalium, gelbes chromsaures Kalium, lat. *Calium chromicum*, frz. *Chromate de potasse*, engl. *Chromate of potash*. K_2CrO_4 . Mol. Gew. 194,2. Zitronengelbe, in Wasser leicht lösl., in Alkohol unlösl. Kristalle. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und gibt mit Gelatine gemengt, geringer empfindliche, aber bedeutend haltbarere Schichten als Kaliumbichromat.

Verwendung: Mit Ammoniumoxalat gemischt, für insbesondere blauempfindliches Photometerpapier (J. M. EDER, *Ausf. Hdb. d. Phot.*, Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 509). Die wässrige Lösung wird auch als Lichtfilter verwendet.

Kaliumcitrat, neutrales. Citronensaures Kalium, lat. *Calium citricum*, frz. *Citrate de potasse*, engl. *Citrate of potash*. $C_6H_5K_3O_7 + 2 H_2O$. Mol. Gew. 342. Farblose, an der Luft zerfließende, sauer schmeckende Kristallnadeln, von denen sich ein Teil in 0,6 Teilen Wasser löst. Die Lösung reagiert neutral oder schwach sauer. Schwer lösl. in Alkohol. Silbernitrat erzeugt einen weißen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Silbercitrat. Für phot. Zwecke ist stets das in Apotheken erhältliche chemisch reine Salz zu verwenden. Als Verunreinigungen kommen Schwefelsäure, Calciumsulfat (Gips) und Weinsäure vor. Erstere erkennt man, wenn eine in Wasser gelöste Probe, mit Salzsäure und Chlorbarium versetzt, einen weißen Niederschlag gibt. Entsteht auf Zusatz von Ammoniumoxalat zur wässrigen Lösung eine weiße Fällung, so ist das Salz mit Gips verunreinigt, geringe Verunreinigungen mit Weinsäure oder Oxalsäure scheinen für phot. Zwecke ohne wesentliche Bedeutung zu sein.

Verwendung: Zur Herstellung von Chlorsilbergelatine-Emulsionen (Aristopapier), für die Kupfer-tonung von Entwicklungskopien und Diapositiven. Kaliumcitratzusatz zu Bichromatbädern bewirkt längere Haltbarkeit der sensibilisierten Bichromatschichten. R. NAMIAS, *EDERS Jahrb. f. Phot.* 1904, S. 142.

Kaliumcyanid. Cyankalium, blausaures Kalium, lat. *Calium cyanatum*, frz. *Cyanure de potasse*, engl. *Cyanide of potassium*, KCN. Mol.-Gew. 65,1. Im Handel als weiße, kristalline Stücke oder Stangen, die an der Luft zerfließen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösl. sind. Die Lösung reagiert alkalisch und riecht wie das feste Salz nach Blausäure (bitteren Mandeln); dieser Geruch ist das wichtigste Erkennungsmittel für die unzersetzte Verbindung. Das Entweichen von Blausäure, die, in bereits geringer Menge eingeatmet, Kratzen im Halse verursacht, rührt von der Zersetzung des Kaliumcyanids durch die Kohlensäure der Luft her, wobei auch Spaltung in Ammoniak und ameisensaures Kalium stattfindet. Das Salz ist mit einem Gehalt von 30, 45, 60, 98 bis 100% reinem Kaliumcyanid im Handel und mit Kaliumcyanat und Kaliumcarbonat verunreinigt, was jedoch für phot. Zwecke bedeutungslos ist. Infolge seiner leichten Zersetzlichkeit und sehr großen Giftigkeit — die tödliche Menge beträgt 0,2 g — ist Kaliumcyanid in gut verschlossenen Gefäßen und versperrt aufzubewahren.

Verwendung: Auf der Fähigkeit des Kaliumcyanids, leicht Doppelverbindungen zu bilden, beruht seine Eigenschaft, Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber zu lösen. Es eignet sich daher als Fixiermittel für Halogensilber und insbesondere für Jodsilber im nassen Verfahren. Obwohl Jodsilber in Fixiernatron schwer lösl. ist, wird doch allmählich von der Verwendung des Kaliumcyanids seiner Giftigkeit wegen abgegangen; für den Jodcyanabschwächer im nassen Verfahren für Rasternegative wird es häufig angewandt. Mit Jod-Jodkaliumlösung ist es in starker Verdünnung ein guter Abschwächer für zu dunkle

Entwicklungskopien. Es löst Silber und Gold gut auf und dient daher auch zum Restaurieren alter Daguerreotypien. Auch für galvanische Bäder wird es häufig verwendet. Gegengift siehe besondere Tabelle am Schluß dieses Beitrages.

Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, Kaliumferricyanür, Kaliumeisen-cyanid, rotes Blutlaugensalz, lat. Kaliumferricyanatium, frz. cyanure ferrique de potasse, engl. ferricyanide of potassium. $K_3Fe(CN)_6$. Mol. Gew. 329. Rubinrote Kristalle mit glänzender Oberfläche, oft mit einem Belag von gelbem Blutlaugensalz behaftet, in Wasser leicht mit gelber Farbe lösl. und zwar 1 Teil in 2,5 Teilen Wasser. In Alkohol wenig lösl. Die wässrige Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit im Lichte unter Bildung von Ferrocyanalkalium. Das Salz kann leicht an der charakteristischen Farbe erkannt werden; es ist giftig. Das Handelsprodukt ist in den meisten Fällen genügend rein für phot. Zwecke, am besten verwendet man Apothekerware. Die oberflächliche Verunreinigung von gelbem Blutlaugensalz wird vor dem Auflösen mit Wasser abgespült. Zur Herstellung von Blaupauspapieren benötigt man ferrocyanalkaliumfreies Salz. Eine Lösung solchen Salzes darf nach Zugabe von Eisenchloridlösung nur braungrün, aber nicht blau werden. Die Lösung ist in braunen Flaschen aufzubewahren (vor direktem Licht geschützt). Verunreinigung mit Kaliumchlorid ist für phot. Zwecke bedeutungslos.

Verwendung: Für den FARMERSchen- oder Blutlaugensalzabschwächer, für den Uran- und Bleiverstärker von J. M. EDER und V. TOTH, für Bleichbäder zur Schwefeltonung und für Ozobromlösungen, für Blautonbäder und die Präparierung von Blauisenpapieren. Ferricyanide im Beizfarbenverfahren halten nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 420, im allgemeinen basische Farbstoffe besser fest als Ferrocyanide.

Kaliumferrioxalat. $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot K_6 + 6 H_2O$. Mol. Gew. 874. Smaragdgrüne, wasserlösl. Kristalle, die in ziemlich reiner Beschaffenheit durch Mischen einer Ferrioxalatlösung mit Kaliumoxalatlösung entstehen und durch Umkristallisieren aus Wasser leicht zu reinigen sind. Die Lösung entfärbt sich im Sonnenlichte unter Bildung von Kohlendioxyd und Ferrooxalat.

Verwendung: Unter Zusatz von Fixiernatron für den BELITSKY-Abschwächer.

Kaliumferrocyanid. Ferrocyanalkalium, Kaliumferrocyanür, gelbes Blutlaugensalz, gelbes blausaures Kalium, lat. Kalium ferrocyanatum, frz. Cyanure ferreux de potasse, engl. ferrocyanide of potassium. $K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O$. Mol. Gew. 422. Weiche, luftbeständige, tafelförmige Kristalle, lösl. in 4 Teilen Wasser von 15° C, unlösl. in Alkohol. Die wässrige Lösung ist lichtempfindlich und zersetzt sich unter Abscheidung von Berlinerblau.

Erkennung und Prüfung: Außer an den oben beschriebenen Eigenschaften wird es daran erkannt, daß eine Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, Berlinerblau abscheidet. Die Handelsware ist für phot. Zwecke rein genug; in Wasser muß es sich vollständig und klar auflösen. Die Kristalle sind haltbar, die Lösung zersetzt sich allmählich. Etwaiger Gehalt an schwefelsauren Salzen wird durch einen weißen Niederschlag auf Zusatz von Bariumchlorid erkannt.

Verwendung: Als Beschleuniger in Entwicklern. Dem Hydrochinonentwickler zugesetzt, gibt es klare, sehr kontrastreiche Negative und Positive. Behandelt man Pigmentdiapositive mit Eisenchloridlösung und taucht sie hierauf nach kurzem Auswaschen in eine Ferrocyanalkaliumlösung, so entstehen blaue Bilder. Badet man zuerst statt in Eisenchloridlösung in Urannitratlösung, erhält man braunrote, beim Baden in Kupfervitriollösung rotbraune Töne, indem die genannten Metallsalze mit dem Ferrocyanalkalium die entsprechenden Cyanverbindungen eingehen.

Kaliumferrooxalat. Fügt man zu einer Eisenvitriollösung Kaliumoxalat zu, so entsteht Ferrooxalat, d. i. oxalsaures Eisenoxydul FeC_2O_4 als zitronengelbes Kristallmehl. In überschüssigem Kaliumoxalat tritt Lösung unter Orangerotfärbung und Bildung des Doppelsalzes Kaliumferrooxalat der Formel $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ein. Diese Lösung ist ein starkes Reduktionsmittel und ein ausgezeichneter Entwickler für Bromsilbergelatineemulsionen (Eisenoxalatentwickler).

Kaliumhydroxyd. Ätzkalium, Kalihydrat, kaustisches Kalium, lat. Calium hydricum, Calium causticum, frz. potasse caustique, engl. caustic potash, KOH. Mol. Gew. 56,1. Weiße kristalline Masse, die in der Luft rasch zerfließt und sich unter Kohlendioxydaufnahme an der Oberfläche in Carbonat verwandelt. In Wasser lösl. unter Wärmeentwicklung im Verhältnis 1 : 2. Lösl. auch in Alkohol. Diese Lösungen reagieren stark alkalisch, wirken stark ätzend (auch auf Glas), fühlen sich schlüpfrig an, nehmen aus der Luft rasch Kohlendioxyd auf und heißen Kalilauge. Kaliumhydroxyd ist auch in Alkohol lösl. Der Gehalt einer Kalilauge wird aus ihrem spez. Gew. ermittelt. Kalilauge löst Tier- und Pflanzenfette und bildet mit ihnen fettsaure Salze, sogenannte Seifen. Unter den vielen Handelssorten ist für phot. Zwecke die chemisch reine, in Stangen gegossene Kaliumhydroxydsorte zu wählen. Nach Entnahme der Verbindung aus dem Glasgefäß ist dieses sofort wieder luftdicht zu verschließen. Die Lösung wird am besten mit Kautschukstopfen verschlossen, da Korkstopfen zerfressen werden und Glasstopfen festbacken.

Eine nichtleuchtende Weingeist- oder Gasflamme wird durch einen ausgeglühten in Kalilauge getauchten Platin- oder Eisendraht rotviolett gefärbt. Eine wässrige Kaliumhydroxydlösung darf, mit Salzsäure versetzt, gar nicht oder nur sehr wenig aufbrausen; ist dies der Fall, so enthält sie kohlen-saure Salze. Schwefelwasserstoff darf keine Fällung geben.

Verwendung: Als Alkali in Entwicklern, in verdünnter alkoholischer Lösung zum Ablackieren von Kollodiumnegativen.

Kaliumjodid. Jodkalium, lat. Calium jodatum, frz. Jodure de potasse, engl. Jodide of potash. KJ. Mol. Gew. 166,1. Farblose Kristallwürfel. Leicht lösl. in Wasser; bei 15°C löst sich ein Teil in 0,7 Teilen. Lösl. in Alkohol im Verhältnis 1 : 40, etwas lösl. in Äther. Jodkaliumlösungen sind lichtempfindlich und scheiden im Licht unter Gelbverfärbung der Lösung Jod aus. Jodkaliumlösung ist auch ein Lösungsmittel für Jod (Jod-Jodkaliumlösung).

Erkennung und Prüfung: Beim Erhitzen von Jodkalium mit konz. Schwefelsäure im Reagensglas tritt Zersetzung unter Entweichen von violetten Joddämpfen ein. Stärkelösung, mit Jodkaliumlösung versetzt, wird blau (Jodstärkereaktion). Beide Reaktionen dienen als Nachweis von Jod, während ein auf Zusatz von Überchlorsäure zur Jodkaliumlösung entstehender weißer Niederschlag Kalium nachweist. Für phot. Zwecke soll nur chem. reines Salz Verwendung finden. Die Lösung darf nicht alkalisch reagieren; entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure Gasentwicklung (leichtes Aufbrausen), so ist das Salz mit Pottasche verunreinigt und würde bewirken, daß Kollodium dünnflüssig wird. Verunreinigung mit Jodsäure wird durch Gelbfärbung der Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, Schwefelsäuregehalt am weißen Niederschlag auf Zusatz von Bariumchlorid erkannt. Silbernitrat gibt mit Jodkalium einen gelben Niederschlag von Jodsilber, der in Ammoniak fast unlöslich, in Fixiernatron und Cyankaliumlösung leicht löslich ist. Filtriert man den Niederschlag, übergießt ihn mit Ammoniak, filtriert nochmals und säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, so tritt bei Verunreinigung mit einem Chlorid ein weißer, in Ammoniak lösl. Niederschlag von Chlorsilber auf.

Verwendung: Im nassen Kollodiumverfahren zur Herstellung jodierten Kollodiums, als Zusatz zu Bromsilberemulsionen, für den Jodquecksilber-Verstärker und Jodcyanabschwächer, als Zusatz zu Rhodangoldtonbädern für karminrote Töne auf Aristopapieren, bei der Goldtonung geschwefelter und mit Selen getonter Bromsilberkopien. Es ist in braunen, verschlossenen Glasgefäßen und kühl aufzubewahren.

Kaliummetabisulfit. Kaliumpyrosulfit, pyroschwefligsaures Kalium. $K_2S_2O_5$. Mol. Gew. 222,2. Weiße, bis gelbliche, harte, verhältnismäßig luftbeständige Kristalle oder Kristallmehl. Ein Teil löst sich in drei Teilen Wasser von 15° C. Beim Kochen spaltet sich das Salz unter Bildung schwefliger Säure. Eine einwandfreie Lösung reagiert sauer und riecht nach Schwefeldioxyd. Unlös. in Alkohol.

Erkennung und Prüfung: Eine benetzte, zerkleinerte Probe von Kaliummetabisulfit muß nach Schwefeldioxyd riechen; die Lösung muß, mit Überchlorsäure versetzt, eine weiße Fällung geben, wodurch das Kalium nachgewiesen wird. Probe auf hinreichenden Bisulfitgehalt: 1 g wird abgewogen, in 20 bis 25 ccm dest. Wasser gelöst und bis zum Aufhören der Gasentwicklung mit Natriumbicarbonat versetzt. Man stellt außerdem eine Lösung von 0,75 g Kaliumpermanganat in 25 ccm Wasser her, rührt in diese Lösung die Kaliummetabisulfitlösung ein und filtriert. Ist das Filtrat farblos, hat das Präparat genügende Stärke für phot. Zwecke.

Verwendung: Wegen der größeren Beständigkeit der Kaliummetabisulfitlösung wird sie bisweilen an Stelle der weniger beständigen Natriumsulfitlösungen für Entwickler (besonders für Pyrogallolentwickler) verwendet. In neuerer Zeit findet das Salz an Stelle der Bisulfitlauge häufiger Verwendung zum Ansäuern von Fixierbädern. Es dient auch zum Entfernen des aus Braunstein bestehenden braunen Untergusses lighthoffreier Platten sowie zum Entfernen der braunen Färbung mit Kaliumpermanganat abgeschwächter Negative. Auch braune Entwicklerflecken auf den Fingern können mit Kaliummetabisulfit entfernt werden. Fertige Pigment- und Gummidrucke werden ebenso wie mit dem Carbondotter behandelte Entwicklungskopien in Kaliummetabisulfitlösung geklärt. Das Salz ist in verschlossenen Glasgefäßen trocken aufzubewahren.

Kaliumnitrat. Salpetersaures Kalium, Kalisalpeter, lat. *Calium nitricum*, frz. Nitrate de potasse, engl. Nitrate of potash. KNO_3 . Mol. Gew. 101. Im Handel entweder als Kristallmehl oder als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 338° C erhältlich. In Wasser leicht lös. Unlös. in Alkohol.

Erkennung und Prüfung: Das Vorliegen einer Kaliumverbindung wird durch Entstehen einer weißen Fällung auf Zusatz von Überchlorsäure zur wässrigen Lösung des Salzes erkannt. Wirft man in ein Reagensglas, das einige Kubikzentimeter der Probe enthält, einen kleinen Eisenvitriolkristall und läßt sofort danach in das schief gehaltene Probierrohr einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure so fließen, daß sie sich nicht mit der Probe mischt, muß an der Berührungsfläche ein brauner Ring entstehen, durch den das Nitrat nachgewiesen erscheint. Kaliumnitrat für phot. Zwecke muß frei von Chloriden, Schwefelsäure, Calciumsalzen und Schwermetallverbindungen sein; Chloride geben auf Zusatz von Silbernitratlösung eine weiße Fällung oder Trübung von Chlorsilber, das in Ammoniak lös. ist; Verunreinigung mit Schwefelsäure: auf Zusatz von Chlorbarium gibt eine Probe der Kaliumnitratlösung gleichfalls eine weiße Fällung oder Trübung, die in Säuren unlös. ist. Verunreinigung durch Calciumsalze gibt sich auf Zusatz von Ammoniumoxalat durch eine weiße Fällung oder Trübung zu erkennen, während Schwermetallsalze mit Schwefelwasserstoffwasser eine farbige Fällung oder Trübung geben.

Verwendung: Kaliumnitrat wird als sauerstoffabgebende Substanz für Blitzpulvergemische verwendet. Es ist im Gegensatz zum hygroskopischen Natriumnitrat an der Luft unveränderlich. Durch Baden von Filtrierpapier in einer Kaliumnitratlösung und Trocknen des Papiers stellt man die sogenannten Salpeterlunten zum Abbrennen der Blitzlichtgemische her. Durch Zusatz des Salzes zum Eisenentwickler für Kollodiumplatten bildet sich Ferronitrat, das eine langsame Reduktion und das Entstehen sehr klarer, weißer Negative, wie sie für die Ferrotypie erwünscht sind, bewirkt. Im Hydrochinonentwickler wirkt es beschleunigend. Das Salz wird auch dem Pyroentwickler für LIPPMANN-Platten zugesetzt.

Kaliumnitrat dient auch als Verfälschungsmittel für Silbernitrat in Stangenform.

Kaliumnitrit. Salpetrigsaures Kalium, lat. Calium nitrosum, frz. Nitrit de Potasse, engl. Nitrit of potash. KNO_2 . Mol. Gew. 85,1. Meist in gelblichen, leicht zerfließlichen Stangen im Handel. Lösl. in Wasser, unlösl. in Alkohol.

Erkennung: Zufügen von Schwefelsäure zu einer konz. Lösung bewirkt Zersetzung unter Entwicklung brauner giftiger Dämpfe. Silbernitrat fällt aus kalten Nitritlösungen weiße feine Kristallnadeln, welche in heißem Wasser lösl. sind.

Verwendung: Kaliumnitrit absorbiert freiwerdendes Chlor, Brom und Jod und bewirkt dadurch eine Empfindlichkeitserhöhung lichtempfindlicher Schichten, welche diese Halogene enthalten. Albuminpapier, auf der Rückseite mit einer Lösung des Salzes bestrichen, wird haltbarer. Mit Kalium oder Natriumnitritlösung versetzte Bromsilbergelatine-Emulsionen neigen weniger zur Solarisation. Derartige Schichten laufen am Tageslicht violett an, sind kopierfähig und dienen als Photometerpapiere für Belichtungsmesser.

Kaliumoxalat (neutral). Oxalsaures Kalium, neutrales klee-saures Kalium, lat. Calium oxalicum, frz. Oxalate de potasse, engl. Oxalate of potash. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 184,2. Luftbeständige, farblose, sauer schmeckende Kristalle, leicht lösl. in Wasser (bei 15° ist ein Teil in 3 Teilen Wasser lösl.); lösl. in Glycerin, unlösl. in Alkohol und Äther. Wässrige Lösungen dürfen nur neutral oder schwach sauer reagieren und müssen mit dest. Wasser hergestellt werden, da der Kalkgehalt gewöhnlichen Wassers durch Bildung von oxalsaurem Kalk eine weiße Trübung verursacht.

Erkennung und Prüfung: Beim Erhitzen einiger Kristalle mit konz. Schwefelsäure in einem Probierröhr tritt keine Farbveränderung auf; das Salz wird unter Entwicklung von Kohlenoxyd, das beim Anzünden mit bläulicher Flamme brennt, zersetzt. Beim Vermengen der wässrigen Kaliumoxalatlösung mit einigen Tropfen Essigsäure und Chlorbariumlösung tritt eine weiße Fällung auf, Nachweis von Oxalat. Ein auf Zusatz von Überchlorsäure zur wässrigen Lösung entstehender weißer Niederschlag weist auf Kalium hin. Die Handelsware enthält oft Verunreinigungen von Chloriden, Sulfaten, Bleisalzen, Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat. 1 bis 2 g Kaliumoxalat werden in einem Porzellantiegel kräftig erhitzt, nach dem Abkühlen mit Salpetersäure behandelt und filtriert. Ein Teil des Filtrates wird mit Silbernitrat versetzt; ist die Lösung chloridhaltig, entsteht eine weiße, in Ammoniak lösl. Fällung oder Trübung. Der andere Teil des Filtrates muß auf Zusatz von Bariumchlorid klar bleiben, bei Auftreten eines weißen, säureunlösl. Niederschlages liegt Gehalt an schwefelsauren Salzen vor. Kaliumhydroxydhaltiges Salz ist ebenso wie carbonathaltiges an stark alkalischer Reaktion der wässrigen Lösung zu erkennen; die Lösung des carbonathaltigen Salzes braust auf Zusatz von Salzsäure auf. Die Lösung bleihaltigen Salzes gibt mit Schwefelwasserstoffwasser Braunfärbung oder braune Fällung.

Verwendung: Im Eisenoxalatentwickler für Bromsilbergelatine und für warm und kalt zu entwickelnde Platindrucke.

Oxalsäure Salze sind giftig.

Kaliumpalladiumchlorür. K_2PdCl_4 . Dunkelgelbe oder bräunliche Kristalle, lösl. in kaltem, leichter lösl. in heißem Wasser. Alkohol fällt das Salz aus seiner warmen wässerigen Lösung als goldgelbe Blättchen aus.

Verwendung: Für den dem Platindruck ähnlichen Palladiumdruck und für Palladiumtonbäder an Stelle des Kaliumplatinchlorürs und in Lichtpappapieren. Vgl. E. VALENTA, Phot. Korr. 1916, S. 165; J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 145.

Kaliumpercarbonat. Überkohlen-säures Kalium, lat. Calium percarbonicum. $K_2(CO_3)_2$. Mol.-Gew. 198,2. Hellblaues, an der Luft sich zersetzendes und zerfließendes Pulver, das beim Trocknen an der Luft weiß und viel luftbeständiger wird. Es ist wasserlösl., zersetzt Wasser unter Sauerstoffentwicklung und gibt Sauerstoff an leicht oxydierbare Stoffe ab. Da es Natriumthiosulfat leicht und rasch in Natriumsulfit und schließlich in Natriumsulfat durch Sauerstoffaufnahme umwandelt, ohne dabei Silber anzugreifen, findet es als Fixiernatronzerstörer Verwendung. Das seinerzeit im Handel gewesene Antihypo war Kaliumpercarbonat.

Kaliumperchlorat. Überchlorsäures Kalium, lat. Calium perchloricum. $KClO_4$. Mol.-Gew. 138,6. Farblose, mild schmeckende Kristalle, die in 70 Teilen kaltem und 6 Teilen heißem Wasser lösl. sind. Unlösl. in Alkohol. Es wird im Gegensatz zu Kaliumchlorat durch Salzsäure nicht zersetzt und durch konz. Schwefelsäure nicht gefärbt. Es ist gegen Stoß und Reibung weniger empfindlich als das sauerstoffärmere Kaliumchlorat und wird diesem daher bisweilen vorgezogen.

Verwendung: In der Photographie zur Herstellung schnell abbrennender an aktinischem Licht reicher Blitzlichtgemische, sowie als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für Platinpapiere, um diese härter kopierend zu machen.

Kaliumpermanganat. Übermangansäures Kalium, hypermangansäures Kalium, Rotkali, lat. Calium permanganicum, frz. Permanganate de potasse, engl. Permanganate of potash. $KMnO_4$. Mol.-Gew. 158. Dunkelviolette, längliche bronzeglänzende Kriställchen, von denen sich ein Teil in 15 Teilen Wasser mit rotvioletter Farbe löst. Das Salz ist leicht an obigen Eigenschaften und daran zu erkennen, daß sich die Lösung auf Zusatz von Fixiernatronlösung unter Abscheidung von Braunstein entfärbt. Es ist in genügender Reinheit im Handel erhältlich.

Verwendung: Als Nachweis und Zerstörer von Fixiernatron. Die mit Natronlauge versetzte rosarote Lösung gibt, mit fixiernatronhaltigem Waschwasser versetzt, smaragdgrüne Färbung. Es dient ferner infolge seines Lösungsvermögens für Silber zur Entfernung von dichroitischen und anderen Farbschleiern von Negativen und Papierbildern (A. u. L. LUMIÈRE, ZS. f. wiss. Phot. 1903, S. 277; vgl. auch EDERS Jahrb. f. Phot., 1915 bis 1920, S. 254), ferner zur Vermeidung von Schleier in Silberbädern beim „nassen“ Verfahren. Mit und ohne Schwefelsäurezusatz als Abschwächer für zu kontrastreiche Negative und, mit Schwefelsäure versetzt, als Umkehrbad für Farbbrasterplatten. Kaliumpermanganat wird durch Gelatine zu Braunstein (Mangandioxyd) reduziert. Diese Eigenschaft wird zur Verstärkung zu dünner Pigmentdiapositive benützt, wobei sich an den gelatinereichen Bildstellen kolloider Braunstein, d. i. Mangandioxyd bildet. Der braune Unterguß lighthoffreier Platten besteht gleichfalls aus kolloidem Braunstein. Mit Kaliumpermanganat lassen sich nach Brit. Journ. of Phot., Bd. 59, 1912, S. 180, Blau-eisendrucke grün färben. Kaliumpermanganat

ist auch als sauerstoffabgebender Stoff für Blitzlicht beliebt und wird in der Katatypie sowie zum Reinigen phot. Schalen und zum Reinigen der Hände bei nachfolgender Behandlung mit Natriumbisulfid verwendet.

Kaliumpersulfat. Überschwefelsaures Kalium, lat. *Calium persulfuricum*. $K_2S_2O_8$, Mol.-Gew. 270,2. Tafelförmige, farblose, in 20 Teilen Wasser lösl. Kristalle. Die Lösung ist wenig haltbar, da sie sich unter Sauerstoffabspaltung zersetzt.

Verwendung: Wegen seiner Fähigkeit, leicht Sauerstoff abzugeben, eignet es sich zur Herstellung von Blitzlichtgemischen. Es wirkt auch zerstörend auf Fixiernatron und kam für diesen Zweck unter dem Namen Anthion in den Handel. Ein Gemisch von Kaliumpersulfat, Schwefelammonium und Ammoniumbicarbonat wirkt nach F. KROFF, Phot. Rundsch. 1910, S. 245, brauntonend auf Entwicklungskopien.

Kaliumplatinchlorür. K_2PtCl_4 . Mol.-Gew. 415,2. Dunkelrote, in 6 Teilen Wasser lösl. prismatische, licht- und luftbeständige Kristalle. Die Lösung soll neutral reagieren. Unlös. in Alkohol. Darstellung: J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, S. 64 und Bd. 4, 4, S. 123. Als Platinsalz wird die Verbindung daran erkannt, daß eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch ein in das Probierringlas geworfenes Aluminiumblättchen unter Abscheidung von Platin entfärbt wird. Wird die Lösung filtriert und mit Überchlorsäure versetzt, so muß sich, wenn das Kaliumsalz vorliegt, eine weiße Fällung ergeben. Die Lösung ist, um Reduktion des Salzes zu Platin zu verhüten, mit dest. Wasser herzustellen und vor starkem Licht zu schützen. Kaliumplatinchlorür wird zum Tönen von Chlor Silber-Auskopierpapieren und Entwicklungspapieren sowie zur Herstellung von Platinpapieren für den Platindruck verwendet.

Kaliumpyrosulfid, siehe Kaliummetabisulfid.

Kaliumrhodanid. Rhodankalium, Kaliumrhodanür, Kaliumsulfocyanid, Schwefelcyanalkalium, lat. *Calium rhodanatum*, *Calium sulfocyanatum*, frz. *Sulfocyanure de potasse*, engl. *Sulphocyanide of potash*. KCNS. Mol.-Gew. 97,2. Farblose, hygroskopische Kristalle mit bitterem Geschmack, sehr leicht lösl. in Wasser, und zwar bei 15° C 1 Teil in 0,5 Teilen Wasser; der Lösungsvorgang ist von einer Temperaturerniedrigung begleitet, die wässrige Lösung reagiert neutral. Auch in Alkohol löslich.

Erkennung: Mit Silbernitratlösung versetzt, entsteht ein weißer Niederschlag von Rhodansilber, dessen Überschuß in Rhodankalium lösl. ist. Eisenchlorid bewirkt rote Färbung. Als Kaliumsalz wird es durch einen auf Zusatz von Überchlorsäure entstehenden weißen Niederschlag erkannt. Das Salz ist meist hinreichend rein für phot. Zwecke. Es ist sehr giftig und wegen seiner leichten Zerfließlichkeit gut verschlossen aufzubewahren.

Verwendung: Wie das Ammoniumrhodanid zu Goldtonbädern.

Kaliumsilikat. Kieselsaures Kalium, Kaliwasserglas. Im Handel als durchsichtige Stücke oder in Lösung von etwa 30° Bé. Beliebig mit Wasser verdünnbar. Durch Säuren wird Kieselsäure in Gallertform gefällt. Da Kaliwasserglas und Natronwasserglas Glas schwach anrauhend, dienen sie in stark verdünnten Lösungen zum Vorpräparieren von Trockenplattenglas, um festes Haften der Emulsionen zu erzielen; es wird für den gleichen Zweck auch bei Lichtdruckplatten verwendet.

Kaliumsulfid. Schwefelkalium, Schwefelleber, Kaliumpolysulfid, lat. *Calium sulfuratum*, *Hepar sulphuris*, frz. *Sulfure de potasse*, engl. *Sulphide of potassium*. Die Verbindung ist nicht einheitlich, besteht vielmehr im wesentlichen aus Kaliumtrisulfid K_2S_3 , Kaliumthiosulfat und Kaliumcarbonat, ist in Form grünlich bis gelblich-brauner, in feuchter Luft zerfließender Stücke im Handel.

Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch, ist giftig und riecht schwach nach Schwefelwasserstoff. Beim Lösen bleibt ein geringer Rückstand. Die Ware ist brauchbar, wenn die Lösung, mit Essigsäure oder Salzsäure versetzt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt und aus Silbersalzen braunes Schwefelsilber zum Ausfallen bringt.

Verwendung: Kaliumsulfid verwendete man früher zum Ausfällen des Silbers aus gebrauchten Fixierbädern und zum Brauntonen von Bromsilberbildern, es wurde aber durch Natriumsulfid und andere Fällungsmittel verdrängt.

Kanadabalsam, lat. Balsamum canadense, frz. Baume du Canada, engl. Canada Turpentine. Hemlockharz. Terpentin der Conifere Pinus balsamea. Klarer, dickflüssiger, zäher, hellgelb bis goldgelber, harzartig riechender Balsam vom spez. Gew. 0,985 bis 1,000. Der Balsam besteht im Durchschnitt aus 13% Canadinsäure, 50% α - und β -Canadinolsäure, 20 bis 24% ätherischem Öl, 1 bis 2% Bernsteinsäure, 12% Resen, 0,3% Canadolsäure und einem Bitterstoff. Kanadabalsam wird als „natürlicher“, „gereinigter“ und „eingetrockneter“ Balsam gehandelt. Er ist lösl. in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln.

Verwendung: Wegen des gleichen Brechungsvermögens wie Glas wird er zum Kitten von optischen Linsen, Lichtfiltern und zum Einbetten mikroskopischer Präparate verwendet. Für diese Zwecke darf nur reinste Ware, gelöst in Chloroform oder Xylol, verwendet werden, welche unter der Handelsbezeichnung Kanadabalsam, gereinigt für Mikroskopie, erhältlich ist.

Karbolsäure, siehe Phenol.

Kasein, siehe Casein unter Albumin.

Kautschuk, lat. Gummi elasticum, Resina elastica, frz. Caoutchouc, engl. Caoutchouc, India Rubber, Rubber, Federharz, Ledergummi (C₁₀H₁₆)_x. Gewinnung aus dem Milchsaft tropischer Pflanzen. Reiner Kautschuk ist weißlich, durchscheinend, und bei gewöhnlicher Temperatur sehr elastisch, wird bei 130° klebrig und weich, bei 129° entsteht ein dickes braunes Öl, das beim Abkühlen wieder erstarrt. Spez. Gew. 0,95. Kautschuk enthält Kohlenwasserstoffe, Eiweißkörper und die sogenannten Kautschukharze. Kautschuk ist lösl. in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer lösl. in fetten Ölen, unlösl. in Wasser und Alkohol. In Äther löst er sich nur bei Anwesenheit von Ölsäure. Läßt man Kautschuk zuerst in Chloroform quellen, so wird er auch in Benzin lösl. Er ist für Wasser und Luft undurchlässig und wird in Luft und Licht allmählich brüchig. Kautschukschläuche und -Stopfen sind daher in verschlossenen Blechdosen kühl aufzubewahren. Mit Schwefel erhitzt, gibt der Kautschuk Verbindungen, die den Namen vulkanisierter Kautschuk führen. Mit viel Schwefel bei 150° erhitzt, entsteht eine hornartige, zähe Masse, Ebonit genannt. Guttapercha ist eine weißliche bis bräunliche, lederartige, geschmeidige Masse, lösl. in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Steinkohlenteeröl, unlösl. in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. Bei 70 bis 80° tritt Erweichung ein, die Masse wird knetbar, beim Erkalten wieder fest.

Verwendung: In Chloroform gequollener und in Benzin gelöster Kautschuk dient zum Rändern und Untergießen von Glasplatten für das Kollodiumverfahren, als Unterguß auf Papier oder Glas für abziehbare Gelatineschichten, ferner für Entwicklungspapiere für den Pigmentdruck. Auf der Eigenschaft dünner Kautschukschichten, im Lichte ihre Klebrigkeit zu verlieren und in Benzol und Terpentinöl unlösl. zu werden, beruht der RIEBERSche Askadruk, ein sogenanntes Einstaubverfahren (Phot. Chron. 1909, S. 46, 493, 505). Vulkanisierter Kautschuk, auch Weichgummi genannt, wird zur Herstellung von Gummi-

quetschern, Gummiwalzen, Gummitüchern für Offsetmaschinen, Ebonit als Isoliermittel in der Elektrotechnik, ferner zur Herstellung von Schalen für phot. Zwecke, von Platten zum Aufquetschen von Hochglanzbildern verwendet. Mit Guttapercha können Holzschnitte abgeformt und nach diesen Abformungen Druckklischees hergestellt werden.

Kieselgur. Diatomeenerde. Sie besteht aus den mikroskopisch kleinen Kieselpanzern von Kieselalgen (Diatomeen).

Verwendung: Als Tripel zum Reinigen von Glas- und Metallplatten und als rauchvermindernder Zusatz zu Blitzlichtpulvern. Kieselgur ist auch in großen Mengen im Polierschiefer enthalten.

Kleesalz, siehe Kaliumoxalat.

Kobaltchlorid. Kobaltochlorid, Kobaltchlorür. $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 238. Blaßrote, wasserlös. Kristalle.

Verwendung: Für Brauntonung von Entwicklungspapieren und für indirekte Grün-tonung.

Kobaltsulfat. Schwefelsaures Kobaltoxydul, Kobaltsulfat. $\text{CoSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 281. Dunkelrote wasserlös. Kristalle.

Verwendung: Zum Tönen von Entwicklungspapieren. Über Kobaltsalze in phot. Prozessen vgl. F. W. EDWARDS in *Amateurphotographer*, Nr. 1446. *Phot. Rundschau*, 1912, S. 223. R. NAMIAS, *Phot. Rundschau*, 1914, S. 61 sowie PH. STRAUSS, *Phot. Rundschau*, 1923, S. 69.

Kollodiumwolle und Kollodium. Schießbaumwolle, Pyroxylin, Nitrocellulose, Cellulosenitrat. Sie wird aus Cellulose $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ durch Behandeln mit Salpetersäure hergestellt und ist chemisch nicht als Nitroverbindung, sondern als Nitrat oder als Salpetersäureester der Cellulose aufzufassen. Sie besteht zum größten Teil aus dem Tetranitrat der Cellulose. Leicht lösl. in einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Amylacetat, Essigsäure usw. Die Lösung in Äther-Alkohol heißt Kollodium und ist in 2- bis 6%iger Lösung im Handel. Für phot. Zwecke müssen Kollodiumwolle und Kollodium besonders rein sein und bestimmten Anforderungen genügen. EDER, *Ausf. Hdb. d. Phot.*, Bd. 2, 2. 3. Aufl., S. 32. Weiteres über Prüfung des Kollodiums, siehe dasselbe Hdb., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 240. Dort auch Literaturangaben über Kollodiumwolle und Kollodium. Die Prüfung erfolgt nach J. M. EDER folgendermaßen:

1. Untersuchen, ob die Faser wenig angegriffen und lang ist; kurzfasrige Wolle, die beim Zerzupfen staubt, gibt in der Regel mürbere Schichten.

2. Die Feuchtigkeit wird durch 24stündiges Trocknen im Vakuum-exsikkator bestimmt.

3. Probe auf Säure mit Lackmuspapier; die Wolle soll nicht sauer reagieren.

4. Probe auf Löslichkeit in Äther-Alkohol in einem Gemisch von gleichen Teilen 96%igem Alkohol und Äther vom spez. Gew. 0,720 und 0,725. Gute Kollodiumwollen sind darin fast vollkommen löslich.

5. Bestimmung des Stickstoffgehaltes, um zu ermitteln, ob das Tetranitrat oder andere Nitrierungsstufen überwiegen.

6. Bestimmung der Viskosität. Die Viskosität oder die Zähflüssigkeit der Kollodien ist von größter praktischer Bedeutung, u. zw. nicht nur für ihre phot. Verwendung im nassen Kollodiumverfahren, im Bromsilberkollodium, beim Celloidinpapier, sondern auch für die Fabrikation von Kinofilmen u. dgl. Man bestimmt die Viskosität mittels Viskosimetern.

a) Man füllt das zu prüfende Kollodium in eine Glasröhre, läßt eine Glas- oder Metallkugel im freien Fall darin untersinken und bestimmt das Verhältnis der Fallgeschwindigkeit der Kugel im Kollodium zur Fallgeschwindigkeit in

reinem Wasser, d. i. die Viskosität (Fallkugel-Viskosimeter nach E. VALENTA). 2%ige Kollodien (mit gleichen Teilen Äther und Alkohol) haben z. B. die Viskosität von 1,13 bis 1,3; 4%ige Kollodien ungefähr 2,6 bis 3,3. Diese Methode mit der fallenden Kugel wird insbesondere bei den äußerst stark zähflüssigen Kollodien für die Kinofilmfabrikation, z. B. bei der EASTMAN-KODAK Co., angewendet.

b) Man läßt nacheinander gleiche Volumina Wasser und Kollodium aus einer mit zwei Marken versehenen Glasröhre, die unten auf ungefähr ein Millimeter verengt ist (sogenannte Pipette), auslaufen und bestimmt mit der Stoppuhr die hierzu nötigen Zeiten. Das Verhältnis der Auslaufzeit des Kollodiums zu jener des Wassers ist die sogenannte spezifische Viskosität. Man bestimmt sie meistens bei 20° C. So ergibt sich z. B. für SCHERING'sches Celloidinkollodium die spez. Viskosität 1,1 für 2%iges, die spez. Viskosität 2 für 4%iges und die spez. Viskosität 8 für 6%iges Kollodium.

Verwendung: Im nassen Kollodiumverfahren, für Bromsilberemulsionen und Celloidinpapieremulsionen. Kollodium ist feuergefährlich, leicht flüchtig, lichtempfindlich; es ist kühl aufzubewahren. Die Aufbewahrungsgefäße dürfen nicht mit Gummistopfen verschlossen sein, da diese vom Äther angegriffen werden.

Kolophonium. Geigenharz, amerikanisches Harz, lat. Colophonium, frz. Colophane, Colophony, Common resin. Hellgelbes, braunes, auch rötliches Harz, das durch Abdestillieren der ätherischen Öle und des Wassers aus dem Balsam von Nadelhölzern gewonnen wird. Das als Destillationsrückstand verbleibende Harz wird solange geschmolzen, bis es klar ist. Kolophonium ist spröde, riecht schwach harzartig, hat glasigen Bruch und soll durchsichtig sein. Sein spez. Gew. ist 1,070, der Erweichungspunkt liegt bei 70° C, das Schmelzen erfolgt bei 100 bis 130° C. Es ist lösl. in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Terpentinöl, Benzol. Kolophonium besteht hauptsächlich aus Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, und läßt sich mit kohlen-sauren Alkalien und Ätzalkalien in abietinsäure Salze überführen, die mit Wasser Schaum geben, also seifenartig sind und den Namen Harzseifen führen.

Verwendung: Kolophonium ist in der Pigmentschicht des Ätzpapiers für die Heliogravüre und in der Präparierungslösung für Gelatine-Harzpapiere, z. B. im Entwicklungspapier für Pigmentdruck enthalten. Feingepulvertes Kolophonium dient beim stufenweisen Ätzen zum Einstauben der mit fetter Farbe eingewalzten Zinkplatten (Zinkographie).

Kopalharz, lat. Copalum, frz. und engl. Copal. Unter Kopalen versteht man eine große Gruppe sehr harter, meist schwer lösl. Harze. Die wichtigsten Handelssorten sind Manilakopal, Sansibarkopal, Kaurikopal, Angolakopal, außerdem gibt es noch viele andere Arten, die sich in harte und weiche Sorten scheiden lassen. Die Kopale sind leicht lösl. in Chloroform, wenig lösl. in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlösl. in Alkohol, jedoch lösl. in Gemischen von Azeton und Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Aceton.

Verwendung: Zur Herstellung von harten Negativlacken und Firnissen. Mit Kopalfirnis überzogene Pigmentbilder werden in der Photokeramik verwendet, sie geben durch mehrstündiges Trocknen bei 70 bis 90° glänzende Bilder. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 209.

Kreide, siehe Calciumcarbonat.

Kristallfirnis, siehe Zaponlack.

Kupfer, lat. Cuprum, frz. Cuivre, engl. Copper. Atomgew. 63,3. Spez. Gew. 8,93. Kupfer wird von Salpetersäure, chlorhaltiger Salpetersäure und Eisenchlorid gelöst.

Verwendung: Druckplatten für das Kupferemailverfahren, für die Helio-

gravüre, Photogalvanographie sind aus Kupfer. Für die beiden erstgenannten Verfahren wird Kupfer in Form sehr zäher gewalzter Platten verwendet; das beste hierfür in Betracht kommende Rohmaterial ist amerikanisches Kupfer und schwedisches Rosettenkupfer. Das Ätzen mit dem gebräuchlichsten Ätzmittel, dem Eisenchlorid, muß auf der polierten Oberfläche erfolgen, ohne daß dabei starke Poren, Blasen, Flecken oder Adern auftreten dürfen. Die geätzten Platten sind durch Betrachtung mit einer Lupe zu prüfen. Beim Ätzvorgang bildet sich Kupferchlorür. Auch die Legierung des Kupfers mit Zink, das Messing, wird wegen ihrer größeren Härte für den Kupferemailprozeß verwendet und mit Eisenchlorid geätzt. Neusilber, d. i. eine Legierung von Kupfer, Zink und Nickel, ist für die Herstellung von Standentwicklungsgefäßen, Plattenhaltern usw. gut geeignet, da es sich Entwicklern gegenüber neutral verhält.

Kupferchlorid. Cuprichlorid, Chlorkupfer, lat. Cuprum bichloratum, frz. Chlorure de cuivre, engl. Chloride of copper. $\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 150,6. Grüne, an der Luft zerfließende Kristallnadeln, leicht lösl. in Wasser und Alkohol. Kupferchlorid ist giftig.

Erkennung: Eine in Wasser gelöste Probe des Salzes wird, mit Ammoniak im Überschuß versetzt, tiefblau: Nachweis von Kupfer. Eine mit Silbernitratlösung versetzte Lösung gibt einen weißen, in Ammoniak bei gleichzeitiger Blaufärbung lösl. Niederschlag: Nachweis des Chlorids.

Verwendung: Die Lösung des Salzes wird zum Ausbleichen (Chlorieren) von Negativen, Entwicklungskopien für den Bromöldruck und indirekte Tonungen sowie für Abschwächer verwendet. Es soll sich zur Herstellung hartarbeitender Celloidinpapiere besser als Kaliumbichromat eignen. TRAPP & MÜNCH empfehlen zur Erlangung schwarzer Töne auf Albuminpapieren, die Kopien in Kupferchloridlösung zu bleichen und mit Amidol wieder zu entwickeln. Oft verwendet man für die gleichen Zwecke statt des Salzes ein Gemenge von Kupfersulfat und Kochsalz. Nach E. F. TRITTON, Phot. Journ. 1927, S. 140, Ref. Phot. Ind. 1927, S. 237, findet Kupferchlorid auch im Carbroprozeß Anwendung. Für phot. Zwecke ist nur Apothekerware zu verwenden.

Kupfersulfat. Schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol, Cuprisulfat, lat. Cuprum sulfuricum, frz. Sulfate de cuivre, engl. Sulphate of copper. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 249,6. Große, lasurblaue, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen. Bei 15° löst sich ein Teil Kupfersulfat in 2,6 Teilen Wasser. Die Lösung reagiert sauer. Unlös. in Alkohol. Beim Erhitzen auf 200°C verliert es sein Kristallwasser und zerfällt zu einem weißen Pulver, dem entwässerten Salz, das wasserhaltigem Alkohol das Wasser entzieht und nach der Wasseraufnahme wieder blau und kristallisierbar wird. Das Salz ist wie alle Kupfersalze giftig.

Erkennung: Als Kupfersalz außer an seiner typischen blauen Farbe daran kenntlich, daß die wässrige Lösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak tiefblau wird. Als Sulfat wird es nach Zusatz von Chlorbariumlösung durch Entstehen eines weißen Niederschlages erkannt. Die Handelsware ist oft durch Eisensulfat verunreinigt, was für die Verwendung in Bromölbädern schädlich ist. Ein Eisengehalt ist daran leicht zu erkennen, daß eine bis zur Lösung des zunächst entstehenden blauen Niederschlages mit Ammoniak versetzte Kupfersulfatlösung nicht klar wird, sondern braune Flocken von Eisenhydroxyd enthält.

Verwendung: Als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Verfahren, für den Kupferverstärker, für Kupfertombäder von Entwicklungskopien, für Bromölbäder, in der Ozotypie, als Zusatz im Chromfischleimverfahren, in der Galvanoplastik. Wenig lichtechten Teerfarbstoffen wird zwecks Erhöhung ihrer

Lichtechtheit etwas Kupfersulfatlösung zugesetzt, z. B. dem für Lichtfilter wertvollen, jedoch an sich wenig lichtechten Kristallviolett (s. unter Farbstoffe c). Kupfersulfat wird auch zum Trocknen wasserhaltigen Alkohols verwendet.

Lapis infernalis, siehe Silbernitrat.

Latex. Kautschukmilchsaft. Er wurde von KAYES als Leimungszusatz für manche Papiere verwendet. Nach R. E. LIESEGANG sind derartige Schichten lichtempfindlich; s. EDERS Jahrb. f. Phot., 1921 bis 1927, S. 1012. Verwendung von Latex zur Herstellung halbmatter und matter Schichten s. Phot. Ind. 1926, S. 504. — D. R. P. 402767 v. 27. Okt. 1923 der ROTOPULSOR A. G., Schaffhausen, und R. E. LIESEGANG, Frankfurt a. M. — Überziehen von Papier mit Latex-Barytmischung zur Verhinderung chemischer und atmosphärischer Einflüsse. Engl. Pat. 241769 v. 20. Mai 1925 der EASTMAN-Kodak Comp. in London und W. S. BENT in Harrow (Middlesex, Engl.).

Laugensteinlösung, siehe Natriumhydroxyd.

Lederkollodium ist mit 1 bis 2% Rizinusöl versetztes 2%iges Rohkollodium. Es macht Kollodium geschmeidig und wird beim Abziehen von Negativen und Pigmentdiapositiven verwendet. Als Negativkollodium darf Lederkollodium nicht verwendet werden.

Leim, lat. Gluten, frz. Colle, engl. Glue. Leim (Gelatine) ist ein sogenanntes organisches Kolloid. Werden Knochen und Knorpeln von Tieren ausgekocht und läßt man die gewonnene Brühe eindicken, so entsteht eine Substanz, die als Leim bezeichnet wird. Durch das Kochen geht das zu den Eiweißkörpern gehörende Ausgangsmaterial Glutin genannt, in eine klebrige Lösung über, die während des Erkaltes zu einer Gallerte erstarrt und getrocknet wird. Um dem Leim eine hellere Farbe zu geben, muß er mit schwefliger Säure gebleicht werden. Der aus Knochen gewonnene Leim heißt Knochenleim zum Unterschied vom Lederleim oder Handleim, der aus Hautstücken, Fellen, Sehnen und Schlächtereiabfällen gewonnen wird. Leim quillt in Wasser, d. h. er nimmt Wasser auf und löst sich darin beim Erwärmen auf. Leimlösungen besitzen große Klebekraft. Reinsten Knochenleim heißt Gelatine (siehe dort). Leim ist hellgelb bis dunkelbraun und wird in Tafeln oder Blättern gehandelt. Kölnerleim ist eine gute, nicht gebleichte Sorte von Hautleim. Fischleim (Syndetikon ist ein Fischleim) ist durch Zusätze dauernd flüssig gemachter Leim von unangenehmem Geruch und dient zu Klebezwecken. Phot. Silberbilder dürfen nicht mit Fischleim aufgeklebt werden. Le Pagés-Fischleim wird im Kupferemailverfahren (Autotypie auf Kupfer) als besonders gereinigter Fischleim verwendet.

Leim und Glutin werden durch Alkohol und Gerbsäure (Tannin) aus ihren Lösungen gefällt. Kaliumferrocyanid, Alaun und Bleiacetat wirken nicht fällend. Aus Leim und Gelatine werden verschiedene Klebemittel für phot. Zwecke hergestellt (vgl. E. VALENTA, Phot. Chemie, 2. Teil, 1922, 2. Aufl., S. 571).

Gelatine ist sehr reiner, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellter Leim. Sie ist — je nach dem Verwendungszweck — in sehr verschiedener Beschaffenheit in Form dünner, durchsichtiger, schwach gelblicher oder fast farbloser Blätter oder als Gelatinepulver im Handel. Zur Herstellung von Gelatine-Silbersalzemulsionen muß besonders reine und geeignete Gelatine, sogenannte Emulsionsgelatine, verwendet werden. Der Verbraucher hat sie, da jeder „Sud“ mehr oder minder große Unterschiede bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweist, vor Verwendung auf diese Eigenschaften zu prüfen. Es dient hiezu meist eine 10%ige Gelatinelösung. Die Prüfung erstreckt sich auf den Erstarrungspunkt, den Schmelzpunkt, die Viskosität (Zähigkeit der Lösung), die Quellbarkeit (Wasseraufnahme), Gallertfestigkeit,

den Fettgehalt, die äußere Beschaffenheit der Lösung (Farbe, Klarheit), die Prüfung der chemischen Reaktionen, die Bestimmung des Aschengehaltes der nicht gelatinierenden Substanzen (Tonerde von Alaungehalt herrührend), ihr Gehalt an reduzierenden Stoffen und schließlich auf ihr Verhalten bei der Herstellung einer Probeemulsion selbst. Auch für die Barytage der Papiere, die mit Silbersalzemulsionen überzogen werden sollen, benötigt man reine Gelatine. Für den Lichtdruck sind besondere Sorten im Handel. Je nachdem, ob der Unterschied zwischen Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt groß oder klein ist, bezeichnet man die Gelatinesorten als hart oder weich.

Gelatine ist nicht lichtempfindlich, wird jedoch bei Gegenwart von Bichromaten im trockenen Zustande durch das Licht an den belichteten Stellen gegerbt und verliert mehr oder minder ihr Aufnahmevermögen für Wasser (ihre Quellbarkeit). Darauf beruhen der Pigmentdruck, die Pinatypie, der Lichtdruck, der Öldruck. Beim Ozobromdruck (Carbrodruck) und Bromöldruck wird die Gerbung der den belichteten Bildstellen entsprechenden Gelatineschichtstellen durch chemische Reaktionen bewirkt. Die Prüfung der Lichtdruckgelatine erstreckt sich hauptsächlich auf ihre Quellfähigkeit und Gallertfestigkeit. Über die Gerbung von Gelatine durch Alaun und Formalin siehe dort.

Gelatine findet auch zum Vorpräparieren von Pigmentübertragungspapieren, Gummi- und Öldruckpapieren, ferner als Unterguß von Platten, für Quellreliefs, Photolithographiepapier, Fotoldruckmasse, als Hinterguß für Filme zur Vermeidung zu starken Rollens, zur Herstellung von Lichtfiltern, Farbkeilen u. a. m. Verwendung.

Da feuchte Gelatine einer der besten Nährböden für Bakterienkulturen ist, muß sie trocken aufbewahrt werden.

Literatur: THIELE, L.: Die Herstellung von Leim und Gelatine, 2. Aufl., Bibl. d. ges. Technik, Bd. 274. Leipzig: Jänecke. 1922. — KISSLING, R.: Leim und Gelatine, Stuttgart, Wiss. Verlagsgesellsch. 1923. — DAVIDOWSKY, F.: Leim- und Gelatinefabrikation, Wien und Leipzig. 1925. SAUER, E.: Leim und Gelatine, Dresden und Leipzig, 1927. — BOGUE, R. H.: The Chemistry and Technology of Gelatine. New York 1922. — ALEXANDER, I.: Glue and Gelatin, New York, 1926. — SHEPPARD, S. E.: Gelatin in Photography, EASTMAN Kodak Comp., Rochester, New York. 1923. — EDER, J. M.: Jahrbuch für Phot. 1921—1927, S. 924. — KISSLING, R.: Chem. Ztg. 1927. — HEYNE, W.: Phot. Industrie, 1926, S. 582. — EDER, J. M.: Ausf. Handb. d. Phot., Bd. 2, 1, S. 420 ff. und Bd. 4, 1, S. 142. — ULLMANN: Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 4, S. 707. 1916. — WENTZEL, F.: Phot. Korr. 1927, S. 231, 268, 291. — KRÜGER, D.: Phot. Ind. 1928, S. 196 ff. — WENTZEL, FR. Dr. Ing.: Die phot.-chem. Ind. Dresden und Leipzig, 1926. (Mit zahlreichen Literaturangaben.) — VALENTA, E.: Photographische Chemie und Chemikalienkunde, Bd. 2, 2. Aufl. — LUTHER, R.: Phot. Ind. 1927, S. 494. Vgl. auch Bd. IV dieses Handbuches.

Lepidincyanin, siehe Chinolinblau unter Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Leuchtfarben. BALMAINSche Masse, Luminophore, frz. Couleurs luisantes, engl. Light colours. Man versteht darunter die stark geglühten Sulfide des Bariums, Strontiums und Calciums, welche die Eigenschaft haben, nach vorheriger Belichtung in der Dunkelheit blau, gelb oder grün nachzuleuchten. Diese Sulfide, mit denen des Kaliums, Natriums, Lithiums, Rubidiums, Wismuts, Zinks und mit Gelatinelösung vermischt und auf Glasplatten oder Pappe gegossen, werden als Lichtquellen für eine Art phot. Verfahrens, Luminographie genannt, zur Vervielfältigung geschriebener oder gedruckter Texte verwendet. J. PETER und L. VANINO, Hartlebens Chem. Techn. Bibliothek Nr. 343. Wien, 1913. Über die Herstellung solcher Leuchtfarben vgl. F. NOVAK, Phot. Korr. 1914, S. 482.

Leukobasen, siehe Farbstoffe e).

Lithiumbromid. Bromlithium, lat. Lithium bromatum. LiBr. Mol.-Gew. 86,8. Weiße, hygroskopische, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösl. Kristalle, die zur Herstellung von Bromsilber-Emulsionen Verwendung finden können.

Lithiumchlorid. Chlorthium, lat. Lithium chloratum. LiCl. Mol.-Gew. 42,4. Weiße hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösl. Kristalle. Erkennung an der karminroten Flammenfärbung eines in die Lösung getauchten und in eine Weingeist- oder Gasflamme gehaltenen Platindrahtes. Über die Löslichkeit siehe J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 252. Verwendung für Chlorsilberkollodium-Emulsionen (Celloidinpapier).

Lithiumcitrat. Citronensaures Lithium. $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Mol.-Gew. 209,8. Krümelige, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösl. Kristalle, die zur Herstellung von Auskopieremulsionen verwendet werden.

Lithiumhydroxyd. Auch Ätzlithium genannt, LiOH. Mol.-Gew. 24. Weiße, kristalline, hygroskopische Masse, deren Löslichkeit viel geringer als die von Kalium- und Natriumhydroxyd ist. Es wurde an Stelle dieser als Alkali für Entwickler empfohlen, bietet jedoch keine Vorteile und steht viel höher im Preis.

Lithographischer Stein. Solnhofener Kalkstein, besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk. Gute Lithographiesteine müssen sehr gleichmäßig feinkörnig und porös sein, um das Eindringen der lithographischen Farbe zu ermöglichen. Sie dürfen auch keine Kalk- und Kieseladern enthalten.

Lithographische Tusche besteht aus Seife, Talg, gelbem Wachs, Schellack und Ruß.

Magnalium. Magnalium ist eine Legierung von 2 bis 30% Magnesium und 70 bis 98% Aluminium, silberweiß, an der Luft blankbleibend und bis zu Hochglanz polierfähig. Das spez. Gew. ist geringer als das des Aluminiums, der Schmelzpunkt liegt bei 600 bis 700° C.

Verwendung: Für Objektivfassungen, Kamerabestandteile, in feinstem Pulverform für Blitzlichtpulver.

Magnesium. Mg. Atomgew. 24,36. Spez. Gew. 1,75. Schmelzpunkt 650° C. Silberweißes hämmerbares Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft beständig ist, in feuchter Luft sich jedoch mit einer Oxydhaut umgibt. Es verbrennt an der Luft bei zirka 800° C mit bläulichweißer, an phot. wirksamen Strahlen reicher Flamme.

Verwendung: Brennendes Magnesiumband wurde von J. M. EDER als Normallichtquelle für sensitometrische Zwecke eingeführt. Für phot. Aufnahmen wird Magnesium entweder in Bandform oder als feinstes Pulver zur Erzeugung von Blitzlicht bzw. Pustlicht verwendet.

Magnesiumcarbonat, Kohlensaures Magnesium, MgCO_3 . Mol.-Gew. 84,3. Weißes lockeres Pulver, in Wasser wenig, in Säuren leicht lösl.

Verwendung: Zum Neutralisieren von Goldbädern.

Magnesiumoxalat. Oxalsaures Magnesium. $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Mol.-Gew. 200,36. Es wird dargestellt durch Auflösen von Magnesiumcarbonat in Oxalsäure und Eindampfen der Lösung.

Verwendung: Zur Herstellung der Normaleisenlösung für Sepiapalladiumpapier. Vgl. R. JACOBY, Phot. Korr., 1918, S. 199.

Magnesiumsilikat. Kieselsaures Magnesium, Talkum, Talk, Federweiß, lat. Magnesium silicicum. $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_2)_4$. Lockeres weißes Pulver, fettig sich anfühlend, in feinst gepulverter Form Federweiß genannt.

Verwendung: Zum Abreiben von Glasplatten, die mit einer nach dem Trocknen abzuziehenden Gelatineschicht überzogen werden, sollen ebenso zum Abreiben von Glasplatten oder Ferrotypieplatten, auf welche zur Erzielung von

Hochglanz sensibilisierte Pigmentpapiere und Silbergelatinebilder aufgequetscht werden.

Mangandioxyd. Mangansuperoxyd, Braunstein, lat. Manganum hyperoxydatum, frz. Bioxyde de manganèse, engl. Peroxyde of manganese. MnO_2 . Mol.-Gew. 86,9. Braunschwarzes Pulver, unlösl. in Wasser, lösl. in Säuren. Für phot. Zwecke wird nicht das Naturprodukt, sondern gefällter Braunstein in feinsten Form verwendet.

Verwendung: Als Sauerstoffträger für Blitzlichtgemische. Der braune Unterguß lighthoffreier Platten ist bei Gegenwart von Gelatine erzeugter kolloider Braunstein. Die beim Abschwächen von Negativen mit Kaliumpermanganat entstehende braune Färbung der Negative besteht aus Braunstein und ist wie der braune Unterguß durch schweflige Säure Salze entfernbar.

Martiusgelb, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Mastix, lat. Resina Mastiche, frz. Lentisque, Mastic, engl. Mastic. Mastix ist das Harz von Pistacia lentiscus und kommt zumeist aus der Levante. Längliche und runde Körner mit dem Durchmesser von 0,5 bis 2 cm, gelblich bis grünlich gefärbt, etwas trüb und spröde. Ihre Oberfläche sieht wie bestäubt aus, was aber nicht vom Aneinanderreiben der Körner herrührt, sondern ein natürliches Merkmal des Mastix ist. Mastix ist härter als Dammarharz, jedoch weicher als Sandarak, hat muscheligen, glasglänzenden Bruch, riecht aromatisch, schmeckt bitter würzig, und wird beim Kauen im Gegensatz zu anderen Harzen teigig. Das spez. Gew. beträgt 1,04 bis 1,079; das Erweichen erfolgt bei etwa 80° C, das Schmelzen bei 105 bis 120° C. Fast vollkommen lösl. in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Amylalkohol, schwerer in Aceton, Benzin, Petroläther. Mastix wird oft verfälscht; der levantinische ist selten verfälscht. Über Nachweis von Sandarakgehalt siehe dort.

Verwendung: Für Negativwamlack und Mastixdecklack.

Literatur: SEELIGMANN-ZIEKE, Hdb. d. Lack- u. Firnisindustrie. 3. Aufl. 1923. — E. VALENTA, Phot. Chem., Bd. 2, 1922.

Merkuri- und Merkursalze, siehe Quecksilberverbindungen.

Methylalkohol. Holzgeist, Holzalkohol, Holzspiritus, Methanol, Methylaldehydhydrat, lat. Alkohol methylicus, Spiritus ligni, frz. Esprit de bois, engl. Methylalcohol. CH_3OH . Mol.-Gew. 32. Farblose, eigenartig riechende, mit nicht leuchtender Flamme brennbare, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,798 und dem Siedepunkt 66° C. Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Lösungsmittel für viele Harze, Fette, Öle, manche Farbstoffe und Kollodiumwolle. Er steht niedriger im Preise als Alkohol.

Verwendung: An Stelle des teuren Weingeistes als Lösungsmittel für Farbensensibilisatoren und zum raschen Trocknen von Negativen, Methylalkohol ist sehr giftig, sein Genuß kann dauernde Erblindung, ja auch den Tod herbeiführen.

Milchsäure, lat. Acidum lacticum, frz. Acide lactique, engl. Lactic acid. α -Oxypropionsäure, Gärungsmilchsäure. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$. Milchsäure, chem. rein, ist eine farblose, geruchlose, leicht zerfließliche Kristallmasse, lösl. in Wasser, Alkohol und Äther. Schmelzpunkt 18° C. Siedepunkt 119 bis 120° C. Das Handelsprodukt ist eine farblose, geruchlose, stets wasserhaltige, hygroskopische Flüssigkeit von Syrupdicke und mit Alkohol und Äther mischbar; es soll etwa 75% Milchsäure enthalten. Reaktion sauer. Die milchsäuren Salze heißen Lactate. Handelsarten: technisch, gelb, 50%ig und 80%ig; gereinigt, spez. Gew. 1,210; chem. rein, weiß, spez. Gew. 1,21. Milchsäure löst bei Anwesenheit von Flüssigkeiten, die Chromatkolloidschichten nicht lösen, diese

an den nicht belichteten Stellen auf und bewirkt, daß die so entstandenen Bildstellen einer Druckplatte fette Farbe annehmen (D. R. P. Nr. 241 899 für A. TELLKAMPF). Sie findet daher in den photomechanischen Druckverfahren Verwendung. Milchsäure wird auch an Stelle des Cyankaliums galvanischen Bädern zugesetzt. Syrupdicke Lösungen des Natrium- oder Kaliumlactates dienen als Glycerinersatz und sind als Perglycerin und Perkaglycerin im Handel.

Mineralöle, auch Petroleumessenz genannt, frz. Huiles minérales, engl. Mineral oils. Unter Mineralölen im weiteren Sinne versteht man alle aus mineralischen Kohlenstoffverbindungen (Erdöl, Kohle) zum Unterschied von den aus Pflanzen und Tieren gewonnenen Ölen. Im engeren Sinne sind Mineralöle die bei der Rektifikation des Erdöles entstehenden Öle, die als Schmiermittel benützt werden und von gelber bis brauner Farbe, dickflüssig und fluoreszierend sind. Ihr Wert wird nach ihrer Viskosität (Zähflüssigkeit) bestimmt (Viskosimeter). Spez. Gew. 0,875 bis 0,912.

Verwendung: Als Schmiermittel, zum Verfälschen von Firnissen, als Zusatz zu minderwertigen Druckfarben. Mineralöle (als Petroleumessenz im Handel) wurden auch zum Verdünnen von Öldruckfarben empfohlen, sind aber, da sie nicht trocknen, nicht zu empfehlen.

Mondamin, Maisstärke, dient als Kleister und als Klebemittel für Lichtbilder.

Monobromfluoreszeinnatrium, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Mordants, siehe Farbstoffe f) Beizfarben.

Methylenblau, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Metochinon, siehe Entwickler.

Metol, siehe Entwickler.

Naphtholgrün, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Naphtholorange, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Narkotin. Opiumalkaloid von der Formel $C_{22}H_{23}NO_7$. Nach A. HÜBL wird eine mit Narkotin versetzte Bromsilberkollodium-Emulsion nach mehrtägigem Stehen 2- bis 3mal empfindlicher und gibt glasklare, brillante Negative.

Natriumacetat. Essigsäures Natrium, lat. Natrium aceticum, frz. Acetate de soude, engl. Acetate of soda. $NaC_2H_3O_2$. Das Salz kristallisiert mit 3 Molekülen Kristallwasser in großen, farblosen Kristallen die sich bei $15^{\circ}C$ in 3 Teilen Wasser, auch in Alkohol, aber nicht in Äther lösen. Die wässrige Lösung soll neutral reagieren, reagiert sie schwach sauer, so ist dies unschädlich. Das Salz verwittert leicht an der Luft und schmilzt bei $58^{\circ}C$ unter Abgabe von Wasser. Bei $123^{\circ}C$ siedet es, erstarrt bei noch stärkerem Erhitzen wieder, um bei $300^{\circ}C$ ein zweitesmal zu schmelzen. Es führt dann den Namen doppelt geschmolzenes essigsäures Natron und ist eine strahlig kristalline, poröse oder blätterige Masse, die mit alkalischer Reaktion in Wasser lösl. ist.

Erkennung und Prüfung: Etwas alkoholische Lösung, in eine Abdampfschale gebracht, verbrennt mit gelber Flamme: Nachweis von Natrium. Die Essigsäure gibt sich dadurch zu erkennen, daß einige Kubikzentimeter alkoholischer Lösung, in einem Probierglase mit konz. Schwefelsäure erhitzt, einen angenehmen Geruch von Essigsäureäthyläther geben. Die Verbindung ist frei von schädlichen Verunreinigungen, wenn 1 g davon in 10 ccm Alkohol gelöst und gelinde erwärmt, klar bleibt.

Verwendung: Kristallisiertes Natriumacetat, Goldtonbädern zugesetzt, gibt den gewöhnlichen braunen Photographieton, geschmolzenes essigsäures Natron mehr bläuliche Töne.

Natriumbicarbonat. Doppeltkohlen-säures Natrium, zweifach kohlen-säures Natrium, lat. Natrium bicarbonicum, frz. Bicarbonate de soude, engl. Bicarbonate of soda. $NaHCO_3$. Mol.-Gew. 84. Im Handel als weißes Pulver, schwerer lösl.

als Soda, mit schwächerer alkalischer Reaktion als diese. Mit Säuren braust die Lösung stärker auf als Soda und gibt bei Erhitzen des Salzes und Kochen der Lösung Kohlendioxyd ab; das Kohlendioxyd wird am Erlöschen eines glimmenden Spanes erkannt. Doppeltkohlen-saures Natrium kann von Soda dadurch unterschieden werden, daß die Lösung des ersteren mit Phenolphthalein versetzt, sich nicht oder nur schwach rot färbt, während Soda stark rot gefärbt wird. Ein mit doppeltkohlen-saurem Natrium benetzter, ausgeglühter Platin- oder Eisendraht färbt eine Flamme intensiv gelb: Nachweis des Natriums.

Verwendung: Zum Abstumpfen überschüssiger Säure in Goldtonbädern und als Verzögerer in Entwicklern, die mit Ätzkalium angesetzt sind oder Phenolatharakter haben. Ist in verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Natriumbichromat. Doppeltchromsaures Natrium, Natriumdichromat. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 298. Hat sich in der phot. Praxis wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft nicht bewährt. Dünne, orangefote, prismatische Kristallnadeln, sich feucht anfühlend, zu Klumpen geballt, im Handel erhältlich. Sehr leicht lösl. in Wasser.

Verwendung: In der Photographie selten und nur dann angewendet, wenn Lösungen von hohem Chromgehalt benötigt werden.

Natriumbisulfit. Doppeltschwefeligsaureres Natrium, saures schwefligsaures Natrium, lat. Natrium bisulfurosum, frz. Bisulfite de soude, engl. Bisulphite of soda. NaHSO_3 . Mol.-Gew. 104,11.

1. In fester Form: Farblose, oft undurchsichtige Kristalle, die in einwand-freiem Zustand nach Schwefeldioxyd riechen, an der Luft Wasser aufnehmen, Schwefeldioxyd abgeben und in Wasser lösl. sind.

2. In flüssiger Form saure Sulfitlauge genannt, in einwandfreiem Zustand stechend nach Schwefeldioxyd riechend und dieses im Überschuß enthaltend. Im Handel technisch 50% ig, 60 bis 62% ig und technisch flüssig mit 32 bis 40° Bé. Leukogen ist Bisulfitlauge mit 40° Bé. Das feste Salz ist der Lauge vorzuziehen, Handelsware enthält ca. 90% Bisulfit, was einem Gehalt von ca. 57% SO_2 entspricht. Selbsterstellung von Natriumbisulfit erfolgt derart, daß eine Lösung von 100 g wasserfreiem Natriumsulfit mit 38 g konz. Schwefelsäure langsam unter Umrühren versetzt wird; die Ausbeute beträgt ca. 80 g Bisulfit.

Verwendung: Zum Ansäuern von Fixierbädern (saurer Fixierbad), um das im Negativ und Positiv trotz Abspülens enthaltene Alkali des Entwicklers zu neutralisieren und das Fixierbad vor alkalischer Reaktion zu bewahren, während sonst dichroitischer Schleier entstehen würde. Saure Fixierbäder bleiben auch klarer als nicht angesäuerte; außerdem wird durch das Bisulfit die von Sensibilisatoren und Lichthofschutzmitteln herrührende Färbung des Negativs zerstört.

Natriumborat, siehe Natriumtetraborat.

Natriumbromid. Bromnatrium, lat. Natrium bromatum. $\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 139. Zerfließliche farblose Kristalle, die sich in Wasser und Alkohol leichter lösen, als Kaliumbromid. Lösl. in Alkohol 1:15, viel schwerer lösl. in einem Gemisch von Alkoholäther. Wegen seiner Zerfließlichkeit in der Photo-graphie kaum noch verwendet.

Natriumcarbonat. Kohlen-saures Natrium, Soda, lat. Natrium carbonicum, frz. Carbonate de soude, engl. Carbonate of soda. Na_2CO_3 . Mol.-Gew. 106. In calciniertem (wasserfreiem) Zustande als sogenannte Ammoniak-soda, weißes trockenes Pulver, 1 Teil in 6 Teilen Wasser lösl. Die Reaktion der Lösung ist alkalisch. Kristallisierte Soda enthält 10 Moleküle Kristallwasser und bildet farblose Kristalle. 1 Teil in 1,6 Teilen Wasser lösl. 37 g wasserfreie Soda entsprechen 100 g kristallisierter Soda. Wässerige Sodalösungen reagieren alkalisch

und schmecken laugenartig. Die Kristalle verwittern an der Luft und geben beim Erhitzen ihr Kristallwasser ab; es entsteht calcinierte Soda. Handelsware ist 98 bis 100%ig.

Erkennung: Sodalösungen brausen auf Zusatz von Säuren unter Entweichen von Kohlendioxyd auf, ein in das Probierrglas gehaltener brennender Span erlischt. Unterscheidung von Natriumbicarbonat siehe dort. Das Natrium ist daran erkenntlich, daß ein ausgeglühter Platin- oder Eisendraht, mit Sodalösung befeuchtet, eine nichtleuchtende Weingeist- oder Gasflamme gelb färbt. Soda muß vollständig klar in dest. Wasser lösl. sein und Lackmuspapier stark bläuen. Natriumcarbonat enthält oft Sulfate, die durch einen weißen Niederschlag nachgewiesen werden; dieser Niederschlag wird durch Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Bariumchloridlösung hervorgerufen. Gehalt an Chloriden gibt sich auf Zusatz von Silbernitrat nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure als weißer, in Ammoniak lösl. Niederschlag zu erkennen. Kristallisierte Soda muß wegen Verwitterung an der Luft in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Die für Waschw Zwecke gebräuchliche Soda ist für phot. Zwecke unbrauchbar.

Verwendung: Als Alkali für Entwickler, bisweilen als Reifungszusatz in Bromsilberemulsionen, zum Neutralisieren von Gold- und Silberbädern. Sodalösungen entziehen Chromatgelatineschichten Chrom, weshalb sie, stark verdünnt, als Abschwächer für Pigmentbilder und Gummidrucke verwendet werden können.

Natriumchlorid. Chlornatrium, Kochsalz, salzsaures Natrium, lat. Natrium chloratum, frz. Chlorure de soude, engl. Chloride of sodium. NaCl. Mol.-Gew. 58,5. Farblose kristalline Würfel oder weißes Kristallmehl. Die Kristalle sind für ultrarotes Licht durchlässig. In chemisch-reinem Zustande luftbeständig; das Kochsalz ist meist magnesiumchloridhaltig und fühlt sich daher feucht an. Bei 15° C löst sich ein Teil Natriumchlorid in 2,8 bis 3 Teilen Wasser. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Erkennung: Silbernitratlösung erzeugt mit Natriumchloridlösung einen weißen in Salpetersäure unlösl., im Lichte bläulich anlaufenden Niederschlag von Chlorsilber. Gibt man einige Natriumchloridkristalle in ein Reagenzglas, übergießt sie mit etwas Schwefelsäure und hält einen in Ammoniak getauchten Glasstab in das Rohr, so entsteht ein weißer Nebel von Ammoniumchlorid. Diese beiden Reaktionen sind Chlornachweise. Natrium zeigt sich durch gelbe Flammenfärbung an (Platindraht). Die unter dem Namen „gereinigtes Kochsalz“ übliche Handelsware ist für Emulsionsherstellung nicht geeignet; hierfür kommt nur chem. reines Salz in Betracht.

Verwendung: Zur Herstellung von lichtempfindlichen Chlorsilberpapieren, zum Salzen von Albuminpapier. Wegen seiner geringen Lösungswirkung auf Chlorsilber wirkt Natriumchlorid schwach fixierend. Verwendung als Zusatz zum Waschwasser, beim Vorwässern von Auskopierpapieren vor dem Tönen, um beim Tönen Sepiatöne zu erhalten, zum Tönen selbstkopierender Papiere und als Zusatz zum Ammoniumpersulfatabschwächer.

Natriumcitrat. Citronensaures Natrium, lat. Natrium citricum, frz. Citrate de soude, engl. Citrate of soda. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 5,5 \text{H}_2\text{O}$, Trinatriumcitrat. Mol.-Gew. 357. Große, farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösl. Kristalle. Über Erkennung siehe unter Citronensäure. Als Natriumsalz ist es daran zu erkennen, daß die angezündete alkoholische Lösung mit intensiv gelber Flamme brennt.

Verwendung: Zur Herstellung von Gelatine-Chlorcitratemulsionen, zum Vorpräparieren von Salzpapier (Arrowrootpapier). Nach R. NAMIAS wird die Haltbarkeit von sensibilisiertem Pigmentpapier erhöht, wenn zur Bichromat-

lösung Natriumcitrat zugesetzt wird. Dasselbe gilt für Gummidruckpapier und für Gelatinereliefs, welche nach dem Chromatverfahren hergestellt werden.

Natriumferrioxalat. $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 11 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 975,8. Große, smaragdgrüne, luftbeständige Kristalle, in Wasser löslich.

Verwendung: Im Platindruck.

Natriumfluorid. Fluornatrium, lat. Natrium fluoratum. NaF . Mol.-Gew. 42. Farb- und geruchlose, in Wasser lösl., luftbeständige Kristalle, deren Lösung zum Glasätzen verwendet wird.

Natriumhydroxyd. Ätznatron, kaustische Soda, Natron, Laugenstein, lat. Natrium hydricum, Natrium causticum, frz. Hydrate soudique, engl. caustic soda. NaOH . Mol.-Gew. 40. Weiße kristalline Masse, sehr hygroskopisch, aus der Luft Kohlendioxyd aufnehmend, sehr leicht unter Erwärmung in Wasser lösl. (1 Teil in 1,7 Teilen Wasser), lösl. auch in Alkohol. Die Lösung ist stark alkalisch, ätzend, fühlt sich schlüpfrig an und heißt Natronlauge. Das Natrium weist man dadurch nach, daß ein kleines Stück in Alkohol gelöst wird; die Lösung brennt mit gelber Flamme. Eine wässrige Lösung darf, mit Salzsäure versetzt, gar nicht oder nur wenig aufbrausen; ist dies der Fall, so enthält die Lösung kohlen-saure Salze. Schwefelwasserstoff darf keine Fällung geben. Für phot. Zwecke soll nur die chemisch reine Verbindung in Stangen oder die von MERCK erzeugte Ware in Plätzchenform verwendet werden. Die Aufbewahrungsgefäße sind luftdicht verschlossen zu halten; das Gefäß ist mit einem Kautschukstopfen zu verschließen, da Glasstopfen festbacken.

Verwendung: Als Alkali für phot. Entwickler, zum Reinigen von Kupferplatten und Entfernen der Asphalt-schicht auf Heliogravüreplatten.

Natriumhyposulfit, siehe Natriumthiosulfat.

Natriumjodid. Jodnatrium, lat. Natrium jodatum. $\text{NaJ} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 149,9. Zerfließliche, an der Luft verwitternde Kristallnadeln, sehr leicht lösl. in Wasser und leicht lösl. in Alkohol. Es wird heute wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht mehr zum Jodieren des Kollodiums verwendet.

Natriumnitrat. Salpetersaures Natrium, Natronsalpeter, Chilesalpeter. NaNO_3 . Mol.-Gew. 85. Farblose, salzig schmeckende Kristalle, viel hygroskopischer als Kalisalpeter und deshalb für Blitzlichtpulver nicht verwendbar. Es befördert — wie der Kalisalpeter — bei der Entwicklung die Abscheidung sehr lichten Silbers.

Natriumnitrit. Salpetrigsaures Natrium, lat. Natrium nitrosum, frz. Nitrite de soude, engl. Nitrite of soda. NaNO_2 . Mol.-Gew. 69. Im Handel meist in gelblichen Stangen. Weniger zerfließlich als Kaliumnitrit, im übrigen diesem ähnlich. In Wasser lösl., in Alkalien unlösl. Es macht aus Jodkaliumlösungen Jod frei und gibt mit Jodstärkekleister Blaufärbungen.

Verwendung: Die Lösung wirkt auf Bromsilberemulsionen ähnlich wie Hydrazin. Durch Baden von Chlor- und Bromsilberpapieren in Natriumnitritlösungen erhalten diese die Eigenschaft, am Lichte anzulaufen, weshalb sie zur Verwendung in Normalfarbenphotometern (Kopierphotometern) und chemischen Belichtungsmessern (z. B. Infallible, Bee-Meter, SCHLICHTER-Photometer) geeignet sind.

Literatur: J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2., 4. Aufl., S. 495, und J. M. EDER, Das Graukeilsensitometer, 1920.

Mit Hilfe von Natriumnitritlösungen läßt sich von Negativen und den Fingern die von Phenosafranin (Desensibilisator) herrührende Rotfärbung entfernen.

Natriumoxalat. Oxalsaures Natrium. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Mol.-Gew. 134. Weißes

Kristallpulver, das man durch Sättigen einer siedenden konz. Lösung von Oxalsäure mit kohlensaurem Natrium erhält.

Verwendung: Als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für direkt kopierendes Platinpapier.

Natriumpercarbonat. Überkohlen-saures Natrium. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Mol.-Gew. 166. Weißes, in Wasser unter Zersetzung und Sauerstoffabgabe lösl. Salz, das wie das entsprechende Kaliumsalz als Fixiernatronzerstörer verwendet werden kann.

Natriumphosphat. Phosphorsaures Natrium, lat. Natrium phosphoricum, frz. phosphate de soude, engl. phosphate of soda. In der Phosphorsäure sind die drei Wasserstoffatome durch ein Metall (z. B. Na) ersetzbar. Demnach entstehen beim Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Natrium das Mononatriumphosphat oder das primäre Natriumphosphat, beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen das Dinatriumphosphat oder das sekundäre Natriumphosphat und beim Ersatz aller drei Wasserstoffatome das Trinatriumphosphat oder das tertiäre Natriumphosphat.

1. Mononatriumphosphat, saures Natriumphosphat, saures Orthophosphat, saures phosphorsaures Natrium. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 138. Farblose, in Wasser leicht lösl. Kristalle, deren Lösung schwach sauer reagiert; die Lösung, mit Silbernitrat versetzt, gibt einen gelben Niederschlag, der die Orthoverbindung nachweist. Natrium wird dadurch nachgewiesen, daß man einige Kristalle in einer Abdampfschale mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas Alkohol versetzt; angezündet, entsteht eine gelbe Flamme. Das Salz wird bisweilen Platintonbädern an Stelle von Phosphorsäure zugesetzt.

2. Dinatriumphosphat, gewöhnliches Natriumphosphat, phosphorsaures Natrium, neutrales Natriumphosphat, lat. Natrium phosphoricum. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 358. Farblose, an der Luft verwitternde große Kristalle, von denen sich bei Zimmertemperatur 1 Teil in 7 Teilen Wasser löst; unlösl. in Alkohol. Die Lösung reagiert schwach alkalisch, absorbiert Kohlendioxyd aus der Luft und wird durch Phenolphthalein schwach gerötet. Schmelzpunkt 35°C . Mit Silbernitratlösung entsteht gelbe Fällung von Silberphosphat. Das Salz kann durch Überschuß von Alkali, durch Chloride, Sulfate oder Carbonate verunreinigt sein, was jedoch bei geringen Mengen unschädlich ist.

Prüfung: In einer gelösten Probe zugefügte Phenolphthaleinlösung darf nur blaßrot werden, sonst liegt eine zu große Verunreinigung mit Alkali vor. Zusatz von etwas Salpetersäure und Silbernitratlösung darf nur schwache Trübung geben, sonst liegt Verunreinigung durch Chloride vor. Carbonate werden in wässriger Lösung bei Zufügung von etwas Salzsäure durch Aufbrausen, Sulfate bei Zusatz von Bariumchloridlösung als weiße Trübung oder Fällung erkannt.

Verwendung: Für Goldtonbäder und als Zusatz zu Entwicklern für Platindrucke. Natriumphosphat und Natriumborat verwendet THUILIER zum Salzen von phot. Papier, das in bleisalzhaltigem Silberbad ein Kopierpapier gibt, welches durch einfaches Fixieren sepiabraune bis schwarze Bilder liefert. (Vgl. J. M. EDER und E. VALENTA, Referate über Fortschritte und Neuerungen in der Verwendung phot. Präparate, Chem. Ind. 1905.)

3. Trinatriumphosphat, Dreibasisches Natriumphosphat. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 380. Leicht verwitternde und bei 15°C in 5 Teilen Wasser lösl. farblose Kristalle, deren Lösung stark alkalisch reagiert. Das Salz nimmt aus der Luft Kohlendioxyd auf und geht in das sekundäre Salz über. Die Lösung gibt, mit Silbernitrat versetzt, gleich Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat einen gelben Niederschlag. Phenolphthaleinlösung gibt wegen der starken alkalischen Reaktion der Lösung rote Färbung. Das Salz kann mit

denselben Verunreinigungen wie das sekundäre behaftet sein, weshalb es auf gleiche Art wie die obgenannten Natriumphosphate (1 und 2) zu untersuchen ist. Wegen der leicht eintretenden Verwitterung in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Verwendung: Als Zusatz zu Entwicklern, als Ersatz für Ätzalkalien und kohlen saure Alkalien; wirkt in Entwicklern, außer im Paraamidophenolentwickler, stark beschleunigend mit. Am kräftigsten wirkt es bei Glyzin und Hydrochinon. Es wird auch statt Borax in Goldtonbädern verwendet.

Natriumsilikat, Kieselsaures Natrium, Natronwasserglas. Na_2SiO_3 . Mol.-Gew. 122. Amorphe, glasige Masse, deren wässrige Lösung als Wasserglas im Handel ist. In einer Verdünnung von 1 : 200 findet es zur Vorpräparierung der Glasplatten bei der Trockenplattenfabrikation Verwendung. Bei Vorhandensein eines Untergusses von Natriumsilikat fließt die Emulsion besser über das Glas und haftet auch besser darauf.

Natriumsulfat, Schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, lat. Natrium sulfuricum, frz. Sulfate de soude, engl. Sulphate of soda. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 322. Farblose, in Wasser sehr leicht lösl. Kristalle, die an der Luft unter Kristallwasserverlust verwittern, wobei sich an der Oberfläche ein weißes, aus wasserfreiem Natriumsulfat bestehendes Pulver bildet. Bariumchloridlösung, zu einer wässrigen Lösung hinzugefügt, bewirkt einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat, durch den das Vorhandensein eines schwefelsauren Salzes nachgewiesen wird. Natrium wird daran erkannt, daß eine Weingeist- oder Bunsenflamme durch einen in die Natriumsulfatlösung getauchten ausgeglühten Eisen- oder Platindraht gelb verfärbt wird.

Verwendung: Natriumsulfat wirkt als Verzögerer in Entwicklern und hält, den Entwicklern in größeren Mengen zugesetzt, die Quellung und das Schmelzen der Gelatine zurück, weshalb es ein wertvoller Zusatz für Tropenentwickler ist.

Natriumsulfid, Schwefelnatrium, lat. Natrium sulfuratum, frz. Sulfure de soude, engl. Sulphide of soda. Na_2S . Mol.-Gew. 78. Farblose, sehr leicht zerfließliche Kristalle. Leicht lösl. in Wasser. Für phot. Zwecke ist stets das chemisch reine, farblose Produkt zu verwenden. Die Lösung riecht nach faulen Eiern und fühlt sich schlüpfrig an, was als Erkennungszeichen dienen kann. Salzsäurezusatz bewirkt Schwefelwasserstoffentwicklung. Wegen der hygroskopischen Eigenschaft und der leichten Zersetzlichkeit sind die Kristalle in gut verschlossenen Gefäßen, deren Korke mit Paraffin vergossen werden, aufzubewahren.

Verwendung: Zur Überführung von Kollodiumnegativen in Schwefelsilber (Verstärkung), zur Brauntönung (Schwefeltonung) von Chlor- und Bromsilberbildern. Zersetztes Salz ist für Tonungen unbrauchbar, da es lehmige Töne gibt.

Natriumsulfit, neutrales Natriumsulfit, schwefligsaures Natrium, auch schlechtweg Sulfit genannt, lat. Natrium sulfurosum, frz. Sulfite de soude, engl. Sulphite of soda. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 252,8. Im Handel in kristalliner Form, als farblose, verschieden große Kristalle, die an der Luft unter Verlust des Kristallwassers verwittern und zu einem weißen Pulver zerfallen, das seinerseits durch den Luftsauerstoff zu schwefelsaurem Natrium oxydiert. Verwittertes Natriumsulfit darf für Entwickler nicht verwendet werden, weil es durch seinen Natriumsulfatgehalt verzögernd wirkt. Wasserfreies Natriumsulfit ist viel haltbarer, aber oft nicht so rein als kristallisiertes. Natriumsulfit enthält immer ein wenig Natriumsulfat. In Wasser leicht lösl. bei 15° C in 1,5 Teilen Wasser, bei 100° C in gleichen Teilen Wasser. Das wasserfreie Sulfit ist in 4 Teilen

Wasser bei 15° C lösl. Beim Einkauf ist nur chem. reine, für phot. Zwecke geprüfte Ware zu verlangen.

Erkennung und Prüfung: Natriumsulfitlösung, mit Schwefelsäure versetzt, entwickelt einen stechenden Geruch nach schwefeliger Säure. Natriumsulfit, Natriumbisulfit und Natriumthiosulfat können auf folgende Weise unterschieden werden: Die Natriumsulfitlösung muß auf Zusatz von Säuren klar bleiben, zum Unterschied vom Natriumthiosulfat, das auf Zusatz von Säure eine milchige Trübung ausscheidet. Die Lösung des Bisulfits reagiert sauer, die des Thiosulfats neutral und die des Sulfits alkalisch. Natrium wird durch gelbe Flammenfärbung nachgewiesen. Als Verunreinigungen kommen Natriumsulfat und Natriumthiosulfat in Frage. Erstere wird dadurch nachgewiesen, daß ein Kristallbrei, mit konz. Citronensäurelösung übergossen, eine Gasentwicklung gibt (Kohlendioxyd). Eine mit Salzsäure angesäuerte, mit Bariumchlorid versetzte und erwärmte Lösung darf keine bedeutende weiße Fällung geben, sonst ist das Salz stark sulfathaltig. Natriumthiosulfat wird nachgewiesen, indem auf Zusatz von Silbernitratlösung und überschüssiger Salpetersäure eine schwarze Fällung entsteht. Für phot. Zwecke soll tunlichst hochprozentiges Natriumsulfit verwendet werden. Zur Wertbestimmung wägt man aus einer feingepulverten Durchschnittsprobe etwa 1 g ab, löst sie in 50 ccm dest. Wasser auf, wägt ferner 0,35 g gepulvertes Kaliumpermanganat ab, das gleichfalls in 50 ccm Wasser gelöst wird. Die Natriumsulfitlösung wird unter Umrühren in die Kaliumpermanganatlösung gegossen, das Gefäß mit etwas Wasser nachgewaschen und letzteres gleichfalls hinzugefügt; hierauf wird filtriert. Ist das Filtrat farblos, so ist das Sulfid von hinreichender Stärke. Ist das Filtrat schwach gefärbt, so ist es eben noch brauchbar, bei stark violetter Färbung ist es unbrauchbar. Die Probe auf wasserfreies Sulfid wird mit der halben Gewichtsmenge ausgeführt.

Das Salz ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, damit keine Qualitätsänderung durch Verwitterung eintritt. Beim Einkauf achte man darauf, daß die kristallisierte Ware nicht mit weißem Pulver vermischt ist. Beste Handelsware enthält 80 bis 90% Sulfid, schlechtere 70 bis 75%. Von wasserfreiem Sulfid benötigt man für den Gebrauch nur das halbe Gewicht des kristallisierten.

Verwendung: Als konservierende Substanz in phot. Entwicklern, als Schwärzungsbad bei der Quecksilberchloridverstärkung, als Unterbrechungsbad nach der Ammoniumpersulfatabschwächung, für die Selbsterstellung von saurer Sulfitlösung, für das saure Fixierbad. Lösungen von Natriumsulfit lösen Jodquecksilber und dienen so als Verstärker.

Natriumsulfoantimoniat. SCHLIPPESCHES Salz. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 497,2. Große, hellgelbe Kristalle, die sich an der Luft mit einer rotbraunen Kruste von Antimonpentasulfid überziehen, die vor dem Auflösen abgespült werden muß. Das Salz ist in Wasser im Verhältnis 1 : 3 leicht lösl. Die Lösung reagiert alkalisch, trübt sich bald und riecht etwas nach Schwefelwasserstoff.

Verwendung: Für sehr kräftige Verstärkung von Negativen, zum Tönen von Entwicklungsdrukken in orangeroten Tönen. Die Töne dunkeln leicht nach; wird weiters im Beizfarbenverfahren zur Herstellung von Antimonbeizen benutzt.

Natriumtellurit, Tellurigsäures Natrium, lat. Natrium tellurosum. Na_2TeO_3 . Mol.-Gew. 221,5. Weiße, wasserlösl. kristalline Masse.

Verwendung: Ähnlich wie das entsprechende Selen Salz zum Tönen von Auskopier- und Entwicklungspapieren. Vgl. A. SPITZER, Phot. Korr. 1916, S. 301.

Natriumtetraborat, Natriumborat, Borax, lat. Natrium boracicum, frz.

und engl. Borax. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 381,4. Große, farblose Kristalle oder weißes Pulver, lösl. in 17 Teilen kaltem und einem halben Teil heißen Wassers. Die Lösung reagiert schwach alkalisch und findet als schwaches Alkali in der Photographie Verwendung. Unlös. in Alkohol, lösl. in Glycerin. Die Handelsware ist genügend rein. Borax ist ziemlich luftbeständig.

Erkennung: Mengt man Borax mit Alkohol oder besser mit Methylalkohol und entzündet diesen, so verbrennt er mit prächtig grün gesäumter Flamme, wodurch die Anwesenheit von Borsäure bestätigt erscheint. Wird die Flamme vor dem Erlöschen gelb, so erscheint Natrium nachgewiesen.

Verwendung: Für Sensibilisierungsbäder an Stelle des Ammoniaks. Borax wird wegen seiner schwach alkalischen Reaktion für Boraxgoldtonbäder und in Entwicklern als Verzögerer verwendet. Vgl. LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr. 1915, S. 169, 171; E. R. BULLOCK, Brit. Journ. of Phot., 1921, S. 639. Schellack löst sich in Borax; derartige Lösungen dienen zur Herstellung des Harzpapiers für den einfachen Pigmentübertrag, als Schwimmlack für Lichtdrucke auf Kreidepapier. Borax ist auch in Schellackfirnissen zum Firnissen von Platten enthalten. Durch Beifügung von Borax werden Gummilösungen dickflüssiger.

Natriumthiosulfat, Natriumhyposulfit, Natriumdithionat, unterschweflig-saures Natrium, Fixiernatron, Antichlor, lat. Natrium hyposulfurosum, Natrium thiosulfuricum, frz. Hyposulfite de soude, engl. Hyposulfite of soda. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Mol. Gew. 248,2. Große farblose Kristalle, etwas bitter schmeckend, bei über 33°C verwitternd, sehr leicht lösl. in Wasser; bei 15°C 1 Teil in 0,65 Teilen Wasser, bei 100° 1 Teil in 0,4 Teilen Wasser; die Lösung verläuft unter starker Temperaturerniedrigung. Die wässrige Lösung soll neutral reagieren, schmeckt schwach süßlich und zersetzt sich unter Schwefelabscheidung bei längerem Stehen am Licht. Bei 56°C schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser, bei 100°C tritt Verlust des Kristallwassers ein. Es ist auch wasserfrei und in Perlforn erhältlich und so schneller löslich. Die wasserfreie Ware nimmt das Kristallwasser wieder sehr rasch auf und ist daher vor Feuchtigkeit sorgfältig zu schützen. 100 g wasserfreies Salz entsprechen etwa 150 g kristallisiertem. Die Handelsware ist zirka 98% ig.

Erkennung und Prüfung: Auf Zusatz von Schwefelsäure und Salzsäure zur wässrigen Lösung entweicht Schwefeldioxyd unter Zersetzung der Lösung und es tritt Schwefelabscheidung ein. Das Salz muß sich in Wasser klar lösen. Als Verunreinigungen kommen Natriumchlorid und Natriumsulfat in Frage. Ersteres stört nicht, bei Anwesenheit des letzteren überziehen sich die Kristalle an der Luft mit einem weißen Mehl. Zum Nachweis von Sulfat löst man einige Kristalle in heißem Wasser, fügt solange Wasser zu, bis kein Schwefel mehr ausgeschieden wird, kocht das Ganze bis zum Zusammenballen des Schwefels, filtriert und fügt zum Filtrat Bariumchloridlösung zu: ein weißer in Salzsäure unlös. Niederschlag weist die Anwesenheit von Natriumsulfat nach. Fixiernatronlösung wird durch Kaliumalaunlösung in der Wärme zersetzt, wobei sich Schwefel abscheidet und Schwefeldioxyd entweicht. Eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung wird durch Fixiernatron, das stark reduzierende Eigenschaft hat, entfärbt, eine Reaktion, die als Fixiernatronnachweis in photographischen Waschwässern dient. Fixiernatronlösung wird auch durch Eau de Javelle, Kaliumpersulfat, Kaliumpercarbonat und Chloramin zerstört. Ein Gehalt an Schwefelnatrium wird durch Braunfärbung von Bleiacetatpapier erkannt. Bei längerem Stehen von Natriumthiosulfatlösungen unter Luftabschluß tritt Zersetzung unter Bildung von Natriumsulfit und Schwefel, beim Stehen an der Luft Oxydation zu Natriumsulfat ein.

Verwendung: Infolge seines guten Lösungsvermögens für Chlorsilber, Brom- und Jodsilber dient es als Fixiermittel für phot. Negative und Positive. Ein Gemisch von unterschwefligsaurem Natrium und Ammoniumchlorid gibt unterschwefligsaures Ammonium, das wohl schneller fixiert, aber auch schneller als Fixiernatron die Wirksamkeit verliert. Das genannte Gemisch ist unter dem Namen Schnellfixiersalz im Handel. Natriumthiosulfat ist auch ein Bestandteil des Blutlaugensalzabschwächers und der Goldtonfixierbäder. Fixiernatronlösungen lösen Kupfer auf, daher dürfen Fixiertröge kein Kupfer enthalten. M. EULE, Phot. Ind. 1925, S. 1244, 1273.

Natriumwolframat. Wolframsaures Natrium, lat. Natrium wolframicum, frz. Tungstate de soude, engl. Tungstate of sodium. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ Mol.-Gew. 330. Farblose, luftbeständige Kristalle. Leicht lösl. in Wasser. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch. Verwendung zur Herstellung von Goldtonbädern für Albuminpapiere.

Natronlauge, siehe Natriumhydroxyd.

Neol, siehe Entwickler.

Nickelsulfat. Schwefelsaures Nickeloxydul, Nickelvitriol, lat. Niccolum sulfuricum, frz. Sulfate de nickel, engl. Sulphate of nickel. $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 280,7. Smaragdgrüne, durchsichtige, bitter schmeckende Kristalle, die an der Luft ein Molekül Kristallwasser verlieren. Leicht lösl. in Wasser mit grüner Farbe.

Erkennung: Natron- oder Kalilauge fällt hellgrünes Nickelhydroxyd. Als schwefelsaures Salz ist es durch Entstehen eines weißen Niederschlags auf Zusatz von Chlorbariumlösung zu erkennen.

Verwendung: Bisweilen zum Brauntonen von Bromsilberbildern und in Tonbädern für Celloidinbilder (vgl. E. DEVIENNE, Phot. Korr. 1927, S. 243.)

Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Normaleisenlösung ist eine Ferrioxalatlösung von genau bekanntem Ferrioxalatgehalt, die zur Herstellung von Platinpapieren verwendet wird.

Ochsengalle. Wird aus der Gallenblase von Rindern gewonnen, enthält Glykochol- und Taurocholsäure. Gelbliches hygroskopisches Pulver, wasserlösl. Sie wird zum Einreiben von Spiegelglasplatten verwendet, um darauf aufgequetschte Papiere leicht abziehen zu können. Auch im Fotodruck findet Ochsengalle Verwendung.

Öldruckfarben. Öldruckfarben sind Buchdruck-, Lichtdruck-, Steindruck- oder strenge Kupferdruckfarben. Die etwa nötige Verdünnung dieser Farben erfolgt mit strengem Leinölfirnis oder mit Trockensikkativ. Über Farben und Farbmischungen im Öldruck und Bromldruck vgl. A. WURM-REITHMAYER, Atel. d. Phot. 1918, S. 82 bis 90.

Organische Farben, siehe Farbstoffe.

Orthochrom T, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Orthophosphorsäure, siehe Phosphorsäure.

Ortol, siehe Entwickler.

Oxalsäure. Kleesäure, Zuckersäure, Sauerkleesäure, lat. Acidum oxalicum, frz. Acide oxalique, engl. Oxalic acid. $(\text{COOH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 126. Die reine Säure ist in Form etwa erbsengroßer farbloser Kristalle oder als kristallinisches Pulver im Handel. Bei 15°C löst sich 1 Teil Oxalsäure in 10 Teilen Wasser. Die Säure verwittert leicht an der Luft und ist giftig. Bei 100° verliert sie ihr Kristallwasser (entwässerte Säure). Oxalsäure bildet mit Metallen Salze (Oxalate), und zwar saure, wenn nur ein Wasserstoffatom, neutrale, wenn zwei Wasserstoffatome durch ein Metall ersetzt werden. Lösungen der Oxalsäure und deren Salze sind lichtempfindlich.

Erkennung: Durch Zugabe von Chlorcalciumlösung zu einer Oxalsäurelösung entsteht ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat (oxalsaurer Kalk). Beim Übergießen einiger Oxalsäurekristalle mit konz. Schwefelsäure tritt unter Kohlendioxydentwicklung Zersetzung ein. Silbernitratlösung gibt einen weißen Niederschlag von Silberoxalat. Oxalsäurelösung bleibt auf Zusatz von Überchlorsäure klar, Kaliumoxalat gibt auf Zusatz der genannten Säure einen weißen Niederschlag. Für phot. Zwecke verwendet man nur Apothekerware.

Verwendung: Im Platinruck, für Kallitypiepapier, R. NAMIAS, EDERS Jahrb. f. Phot. 1904, S. 146, zum Ansäuern von Platintonbädern für Albumin- und Celloidinpapiere, als Beschleuniger im Eisenentwickler für nasse Platten.

Oxalsaures Eisenoxyd, siehe Ferrioxalat.

Palladiumdichlorid. Palladiumchlorür. PdCl_2 . Mol.-Gew. 117,7. Braune hygroskopische Masse, die Doppelsalze bildet. Zur Herstellung von Palladiumpapier dient das dem Kaliumplatinchlorür entsprechende

Kaliumpalladiumchlorür. K_2PdCl_4 . Mol.-Gew. 325. Goldgelbe, wasserlösl. Blättchen. Das Salz wird auch zum Tönen von Bildern an Stelle des genannten Platinsalzes verwendet.

Pantochrom, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Paraffin. Paraffin ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und bildet eine kristalline, wachsähnliche, meist farblose Masse, die geruch- und geschmacklos ist. Leicht lösl. in Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff. Man unterscheidet je nach dem Schmelzpunkt Weichparaffin und Hartparaffin. Das erstere schmilzt bei einer Temperatur zwischen 30 und 52° C, das letztere zwischen 52° und 58° C.

Verwendung: In Benzin gelöstes Paraffin dient zum Durchsichtigmachen von Papiernegativen sowie von Originalen auf gewöhnlichem Papier, damit von ihnen rasch Kopien hergestellt werden können. Paraffinlösungen finden auch zum Dichten von Holzschalen für phot. Arbeiten und von Korken sowie zum Vergießen von Gefäßen, in denen hygroskopische Chemikalien aufbewahrt werden, Verwendung.

Paranol, siehe Paraamidophenol unter Entwickler.

Paraamidophenol, siehe Entwickler.

Paraphenyldiamin, siehe Entwickler.

Perglycerin ist eine Lösung von milchsaurem Natrium und verhält sich wie Perkglycerin. Siehe auch Glycerin.

Perhydrol, siehe Wasserstoffsperoxyd.

Perikol, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Perkglycerin ist eine Lösung von milchsaurem Kalk (Calciumlactat), farblos bis schwach gelblich, in allen Verhältnissen in Wasser und Glycerin löslich. Es wird durch Ansäuern und Extraktion der Milchsäure mit Äther und Überführen in das Zinklactat nachgewiesen. Siehe auch Glycerin.

Permanentweiß, siehe Bariumsulfat.

Persulfat, siehe Ammoniumpersulfat.

Petroläther, siehe Benzin.

Petroleumbenzin, siehe Benzin.

Petroleumessenz, siehe Mineralöle.

Pflanzeneiweiß, siehe Albumin.

Phenol, fälschlich Karbolsäure genannt, Oxybenzol, lat. Acidum carbolium, frz. Acide carbolique, engl. Carboic acid. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$ Mol.-Gew. 94. Schmelzpunkt bei 40° C. Weiße Kristallnadeln, die oft nach längerer Zeit rosarot werden; sie haben einen eigentümlichen Geruch und brennenden Geschmack und sind in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösl. Die Phenollösung reagiert zwar nicht sauer, gibt aber mit Metalloxyden salzartige Verbindungen, die Phenolate. Erkennung am Geruch.

Verwendung: Infolge seiner Eigenschaft, die Fäulnis organischer Stoffe hintanzuhalten, dient es als Desinfektions- und Konservierungsmittel und wird daher Gelatinelösungen und Emulsionen zugesetzt.

Phenosafranin, siehe Farbstoffe b) Desensibilisatoren.

Phosphorsaures Natrium, siehe Natriumphosphat.

Phosphor, roter. Auch amorpher Phosphor, lat. Phosphorus, frz. Phosphore, engl. Phosphorus. P. Atomgewicht 31,04. Rotbraunes Pulver, im Gegensatz zum gelben bis weißen Phosphor ungiftig, nicht leuchtend und erst bei 260° C sich entzündend. Unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Verwendung für Blitzpulver und Zeitlichtpatronen.

Phosphorsäure. Orthophosphorsäure, lat. Acidum phosphoricum, frz. Acide phosphorique, engl. Phosphoric acid. H_3PO_4 . Mol.-Gew. 98. Farblose, sehr hygroskopische Kristalle, im Handel zumeist als syrupdicke Flüssigkeit oder als Lösung vom spez. Gew. 1,12 (= 20%ige Phosphorsäurelösung), die in allen in Betracht kommenden phot. Arbeitsverfahren angewendet wird. Für phot. Zwecke verwendet man nur Apothekerware. Leicht löslich in Wasser und Alkalien. Reaktion und Geschmack sauer. Ihre Salze heißen Phosphate oder phosphorsaure Salze. Albuminlösungen werden durch Phosphorsäure dünnflüssiger.

Erkennung und Prüfung: In einer mit Silbernitrat versetzten Phosphorsäureprobe entsteht kein Niederschlag, wohl aber ein gelber Niederschlag auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak. Als Verunreinigungen der Phosphorsäure kommen Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkaliphosphate vor, doch sind diese, wenn nicht in größeren Mengen vorhanden, ohne wesentliche Bedeutung. Phosphorsäure ist nicht giftig.

Verwendung: Für Platintonbäder, im Pyrogallolentwickler zur Erzielung brauner Töne, als schwaches, gleichmäßiges Ätzmittel in der Lithographie sowie in der Chemigraphie. Über Ersatz der Citronensäure und Weinsäure durch Phosphorsäure siehe K. KIESER, Phot. Ind. 1915, S. 53.

Photoxylin ist eine 2- bis 4%ige Lösung von aus Holzstoff erzeugter Kolloidumwolle; Photoxylin wird für phot. Zwecke von der Dynamit NOBEL A. G. erzeugt.

Pinachrom, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Pinachromblau, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Pinachromviolett, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Pinacyanol, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Pinacyanolblau, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Pinaflavol, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Pinakryptol, siehe Farbstoffe b) Desensibilisatoren.

Pinaverdol, siehe Farbstoffe a) Sensibilisatoren.

Pikrinsäure, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Piral, siehe Pyrogallol unter Entwickler.

Pottasche, siehe Kaliumcarbonat.

Primulin. In neuester Zeit für Lichtpauverfahren verwendeter Teerfarbstoff.

Putzöl. Auch künstliches Terpentinöl genannt. Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das bei der Destillation von Petroleum gewonnen wird. Siedepunkt bei 120 bis 180° C. Lösungsmittel für Harze, Fette und Öle.

Verwendung: Wegen seines niederen Preises und seines günstigen Lösungsvermögens als Terpentinersatz zum Verdünnen von Leinölfirnis und zum Reinigen von Klischees und Lettern.

Pyrazolgelb, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Pyrogallol, siehe Entwickler.

Pyrokatechin, siehe Brenzkatechin unter Entwickler.

Quecksilberchlorid. Sublimat, Quecksilbersublimat, Merkurichlorid, lat. Hydrargyrum bichloratum, Hydrargyrum muriaticum corrosivum, frz. Sublimé corrosif, engl. Corrosive sublimate. HgCl_2 . Mol.-Gew. 271,6. Weiße Kristalle oder weißes Pulver, geruchlos, widerlich metallisch schmeckend. Quecksilberchlorid wirkt stark ätzend auf menschliche Schleimhäute und ist für den Organismus äußerst giftig. Tödliche Menge 0,2 g. Gegengift siehe Tabelle Gifte und Gegengifte. In Wunden wirkt es meist nicht schädigend. Es verflüchtigt bei 300°C ohne Zersetzung und setzt sich an kalten Stellen wieder in kristalliner Form ab (sublimiert). Es ist in fester Form nicht lichtempfindlich, die wässrige Lösung scheidet aber im Licht Quecksilberchlorür (Kalomel) als weißen Bodensatz ab. Quecksilberchlorid ist in kaltem Wasser schwer lösl.; bei 15°C löst sich 1 Teil in 16 Teilen Wasser, bei 100°C 1 Teil in 2 Teilen Wasser. In Alkohol ist es im Verhältnis 1 : 3 löslich.

Erkennung und Prüfung: Quecksilberchlorid wird von Kupfer zu Quecksilber reduziert; bringt man etwas Sublimat auf ein blankes Kupferblech und löst es durch Erwärmen nach Zugabe eines Tropfens Wasser auf, so entsteht bei weiterem Erwärmen nach dem Verdunsten des Wassers auf dem Kupferblech ein Fleck, der sich nach dem Abreiben mit einem Lederfleck als silberglänzender Quecksilberfleck erweist. Kaliumhydroxydlösung fällt aus Sublimatlösung gelbes Merkurioxyd. Ammoniak gibt mit Quecksilberchloridlösung eine weiße Fällung. Kaliumjodid fällt rotes Jodquecksilber. Um das unangenehme Pulvern der Stückware zu umgehen, beziehe man bereits gepulverte Ware (Apothekeware).

Verwendung: Für Quecksilberchloridverstärker, im Platindruck als Zusatz zur Erlangung von Sepiatönen und in der Kallitypie, zur Silbernitratlösung gefügt, zur Erzielung schwarzer Bildtöne.

Quecksilbercitrat. Citronensaures Quecksilber. $\text{Hg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Es entsteht durch Lösen von Quecksilberoxyd in Zitronensäurelösung und wird nach A. HÜBL als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für Platinpapier verwendet. Wird das Salz der Präparationslösung für Silber-Eisen-Kopierpapiere zugesetzt, so entstehen je nach der Menge des Zusatzes braune bis schwarze Bildtöne. D. R. P. Nr. 261342.

Quecksilberjodid. Rotes Jodquecksilber, Merkurijodid, lat. Hydrargyrum bijodatatum, frz. Jodure mercurique, engl. Mercuric Jodide. Mol.-Gew. 454,4. Quecksilberjodid entsteht nach Zufügen einer Jodkaliumlösung zu einer Quecksilberchloridlösung als scharlachroter Niederschlag, der sich im Überschuß einer der beiden Lösungen löst und in diesem Zustand als Verstärkerlösung verwendet wird. Die Verbindung ist auch leicht lösl. in Jodnatrium, Natriumsulfit und Natriumthiosulfatlösung, etwas lösl. in Alkohol, unlösl. in Wasser. Quecksilberjodid ist leicht an der scharlachroten Farbe und an der Löslichkeit in obigen Salzen zu erkennen. Die Reinheit wird an der Klarheit der Lösung erkannt. Wegen seiner Lichtempfindlichkeit ist Jodquecksilber im Dunkeln oder zumindest in braunen Flaschen aufzubewahren. Quecksilberjodid ist giftig.

Verwendung: Als Verstärker für Kollodium- und Gelatinenegative.

Quecksilberoxydulnitrat. Merkurinitrat, salpetersaures Quecksilberoxydul, lat. Hydrargyrum nitricum oxydulatum. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 561,2. Farblose Kristalle, die sich in salpetersäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung lösen und in der Kallitypie zum Erzeugen schwarzer Bildtöne verwendet werden.

Vgl. HAMMOND, Phot. Rundsch. 1912, S. 254.

Quecksilberrhodanid. Rhodanquecksilber, Merkurirhodanid, Sulfocyanquecksilber, lat. Hydrargyrum rhodanatum (auch sulfocyanatum). $\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Mol.-Gew. 316,7. Es bildet sich beim Mischen einer Quecksilberchloridlösung

mit Kaliumrhodanidlösung als weißer, in Wasser unlösl., jedoch im Überschuß von Rhodansalzen lösl. Niederschlag. (Es ist auch lösl. in Natriumchloridlösung.) Die Lösungen dienen als Verstärker für Bromsilbergelatine-Negative (AGFA-Verstärker). Vgl. M. ANDRESEN, EDERS Jahrb. f. Phot., 1900, S. 99.

Quinol, siehe Hydrochinon unter Entwickler.

Resinate sind Verbindungen von Harzen mit Metallen.

Rhodan ammonium, siehe Ammoniumsulfocyanat.

Ricinusöl. Castoröl, lat. Oleum Ricini, frz. Huile de ricin, engl. Castor oil. Gewinnung meist durch Auspressen der Samen von Ricinus communis. Gemisch von Glyceriden ungesättigter Oxysäuren und Fettsäure. Rizinusöl ist klar, dickflüssig, geruchlos, farblos bis gelblich. Spez. Gew. 0,950 bis 0,97. Bei 0° C wird es trüb, bei 18° C unter Null fest. Mit absolutem Alkohol ist Rizinusöl in jedem Verhältnis mischbar, in 2 bis 3 Teilen 90%igem Alkohol löst sich 1 Teil Öl.

Verwendung: Zur Herstellung von Lederkollodium, d. i. Kollodium mit einem Zusatz von 1,5 bis 2% Rizinusöl, zum Transparentmachen von Papiernegativen. Ein Zusatz des Öls zu Celluloidlacken macht diese geschmeidig. Es dient auch zum Geschmeidigmachen von Celloidinschichten.

Rodinal, siehe Paraamidophenol unter Entwickler.

Rohrzucker. Saccharose. C₁₂H₂₂O₁₁. Mol.-Gew. 342. Große, in reinem Zustande farblose Kristalle (Kandiszucker). In Wasser leicht lösl.

Verwendung: Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Verfahren, ferner zum Pyroentwickler, um auf Ferrotypieplatten einen möglichst weißen Silberniederschlag zu erhalten. Die Schicht von Pigmentpapieren ist rohrzuckerhaltig, damit unbelichtete Bildteile leichter lösl. werden. Im Kupferemailverfahren gibt Rohrzucker, der Bichromat-Fischleimlösung zugesetzt, harte Emailsichten.

Rotes Blutlaugensalz, siehe Kaliumferricyanid.

Säureviolett, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.

Salmiakgeist, siehe Ammoniak.

Salpeter, siehe Kalium- und Natriumnitrat.

Salpetersäure. Scheidewasser, lat. Acidum nitricum, frz. Acide nitrique, engl. Nitric acid. HNO₃. Mol.-Gew. 63. Farblose bis schwach gelbliche, die Haut stark ätzende und gelbfärbende, stechend riechende Flüssigkeit, die in verschiedenen Stärken und Reinheitsgraden im Handel erhältlich ist. Chemisch reine, wasserfreie Salpetersäure hat des spez. Gew. 1,54 und ist nicht im Handel. Die Salpetersäure wird in verschiedenen Reinheitsgraden und Stärken gehandelt, und zwar: als technisch reine Salpetersäure mit 36°, 40°, 45° und 48° Bé; Salpetersäure gereinigt, chlorfrei 36° und 40° Bé, chem. rein, weiß, spez. Gew. bis 1,140 und chem. rein, spez. Gew. 1,425, 1,480, 1,510; ferner rauchende Salpetersäure gereinigt, spez. Gew. 1,52. Der Gehalt einer Salpetersäure wird nach dem spez. Gew. aus nachstehender Tabelle ermittelt. Im Lichte färbt sich konz. Salpetersäure unter Abscheidung von NO₂ + O gelb; konz. Salpetersäure raucht an der Luft; sie ist ein Oxydationsmittel und zerstört organische Stoffe, die sich mitunter bei Berührung mit Salpetersäure von selbst entzünden (z. B. Terpentinöl). Ihre Dämpfe sind sehr gesundheitsschädlich. Sie ist das wichtigste Lösungsmittel für Silber, wobei das in der Photographie viel verwendete salpetersaure Silber (Silbernitrat) entsteht. Salpetersäure dient auch zur Herstellung von Nitrocellulose für Kollodium. Die Salze der Salpetersäure heißen Nitrate und entstehen durch Ersatz des Wasserstoffatoms durch Metalle.

Erkennung und Prüfung: Konz. Salpetersäure entwickelt beim Erwärmen mit salpetersauren Salzen braune, stechend riechende Dämpfe. Gießt man in eine in einem Probierglase befindliche Probe von einigen Kubikzentimetern

Salpetersäure etwas Eisenvitriollösung und läßt dann in das schräg gehaltene Probierrglas konz. Schwefelsäure so einfließen, daß sie sich nicht mit der Probe mischt, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein brauner Ring. Salpetersäure kann mit Schwefelsäure, Salzsäure und Metallsalzen verunreinigt sein. Entsteht auf Zusatz von Bariumchlorid zu einer mit dest. Wasser verdünnten Probe ein weißer Niederschlag, liegt Schwefelsäuregehalt vor. Trübt sich eine mit Silbernitrat versetzte Probe und ist die Trübung in Ammoniak lösl., so liegt Verunreinigung mit Salzsäure oder mit Chloriden vor. Metallsalzgehalt wird daran erkannt, daß beim Eindampfen einer Probe ein Rückstand verbleibt. Für die Herstellung von Silbernitrat muß die Salpetersäure eisenfrei sein, was daran kenntlich ist, daß eine mit Wasser verdünnte Probe mit gelbem Blutlaugensalz keine Blaufärbung gibt. Salpetersäure muß in Flaschen aufbewahrt werden, welche mit Glasstopfen versehen sind und vor Sonnenlicht geschützt werden.

Verwendung: Zum „Säuern“ (Reinigen) von Glasplatten, zum Ansäuern des Silberbades im nassen Verfahren, in der Chemigraphie als Ätzmittel für Kupfer und Messing. Diese Metalle werden mit starker Säure geätzt. Das Ätzen muß wegen Bildung der gesundheitsschädlichen Dämpfe von salpetriger Säure in geschlossenen, ventilierten Kästen geschehen. Zink wird mit 2- bis 6%iger Salpetersäure geätzt. Salpetersäure wird, mit Gummilösung vermischt, als Ätzmittel in der Photolithographie verwendet. Sie wird auch bei der Emulsionsbereitung nach dem sauren Siedeverfahren benützt.

Tabelle 7. Gehalt der Salpetersäure an HNO_3 (nach KOLB). Aus E. VALENTA, Photographische Chemie und Chemikalienkunde, 2. Aufl. 1922

Grad Bé	Spezifisches Gewicht	100 Teile enthalten bei 15°C HNO_3	Grad Bé	Spezifisches Gewicht	100 Teile enthalten bei 15°C HNO_3
0	1,000	0,2	26	1,221	35,5
1	1,007	1,5	27	1,231	37,0
2	1,014	2,6	28	1,242	38,6
3	1,022	4,0	29	1,252	40,2
4	1,029	5,1	30	1,261	41,5
5	1,035	6,3	31	1,275	43,5
6	1,044	7,6	32	1,286	45,0
7	1,052	9,0	33	1,298	47,1
8	1,060	10,2	34	1,309	48,6
9	1,067	11,4	35	1,321	50,7
10	1,075	12,7	36	1,334	52,9
11	1,083	14,0	37	1,346	55,0
12	1,091	15,3	38	1,359	57,3
13	1,100	16,8	39	1,372	59,6
14	1,108	18,0	40	1,384	61,7
15	1,116	19,4	41	1,398	64,5
16	1,125	20,8	42	1,412	67,5
17	1,134	22,2	43	1,426	70,6
18	1,143	23,6	44	1,440	74,4
19	1,152	24,9	45	1,454	78,4
20	1,161	26,3	46	1,470	83,0
21	1,171	27,8	47	1,485	87,1
22	1,180	29,2	48	1,501	92,6
23	1,190	30,7	49	1,516	96,0
24	1,199	32,1	49,5	1,524	98,0
25	1,210	33,8	49,9	1,530	100,0

Salzsäure. Salzgeist, Chlorwasserstoffsäure, lat. Acidum hydrochloricum und Acidum muriaticum, frz. Acide chlorhydrique, engl. Hydrochloric acid. HCl. Mol.-Gew. 36,47. Farblose, in rohem Zustande gelb gefärbte, ätzende, an der Luft in konz. Zustande rauchende und stechend riechende Flüssigkeit. Im Handel unterscheidet man bezüglich Stärke und Reinheit folgende Sorten: rohe Salzsäure von 20 bis 22° Bé; Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 (gereinigt und arsenfrei); chem. reine Säure vom spez. Gew. 1,126 = 16° Bé, Salzsäure vom spez. Gew. 1,60 = 20° Bé, Salzsäure vom spez. Gew. 1,67 = 24° Bé. Konz. Salzsäure ist solche vom spez. Gew. 1,12 bis 1,19, verdünnte hat das spez. Gew. 1,036 bis 1,062 (bezogen auf 15° C). Das spez. Gew. wird mit Aräometern gemessen.

Erkennung und Prüfung: Silbernitrat, zu verdünnter Salzsäure gefügt, gibt einen weißen ammoniaklösl. Niederschlag von Chlorsilber. Ein in Ammoniak getauchter Glasstab, in die Nähe von Salzsäure gebracht, bewirkt das Entstehen eines weißen Nebels von Ammoniumchlorid (Salmiak). Für phot. Zwecke ist chemisch reine Säure zu verwenden, nur zum Reinigen von Glasgefäßen kann auch die rohe, eisenhaltige Säure benutzt werden. Das Produkt soll frei von Schwefelsäure sein, was daran erkenntlich ist, daß auf Zusatz von Bariumchloridlösung kein weißer Niederschlag entsteht. Das Wasserstoffatom der Säure ist durch Metall ersetzbar, wodurch die salzsauren Salze, Chloride genannt, entstehen.

Verwendung: Im Platinverfahren zum Auswaschen der Eisensalze, für Verstärker und für Tonbäder, im Cyanotypieverfahren zum Schönen der Blaupausen.

Sandarak. Sandarach, lat. Resina Sandaraca. Harz einer afrikanischen Conifere. Rundliche Körner von 0,5 bis 1,5 cm Durchmesser oder bis 3,5 cm lange, tränenartige Massen. Die besten Sorten sind weingelb, gewöhnliche Sorten gelblich bis rotbraun. Die Oberfläche ist oft scheinbar staubig, frische Bruchflächen sind muschelig glasglänzend. Kaut man das Harz, bildet sich ein nicht an den Zähnen haftendes Pulver, während Mastix teigig wird. Mastix wird von Sandarak geritzt. Das Harz erweicht bei Temperaturen unter 100° C und schmilzt bei 145 bis 148° C. Spez. Gew. 1,96 bis 1,99. Sandarak ist in Alkohol, Äther, Terpentinöl, Chloroform, Benzol, Toluol teilweise bis vollkommen lösl. Auch in 1%iger Kalilauge ist das Harz lösl., in Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. In Benzol ist es schwerer lösl. als Mastix, was als Unterscheidungsmittel gelten kann.

Nachweis von Sandarak. Das Harz wird in Äther gelöst, die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade abgedunstet. Nach dem Erkalten fügt man soviel eines Gemisches von 100 Teilen Äther und 133 Teilen konz. Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit rotbraun und klar wird. Hiezu kommt noch, ohne die Lösung zu kühlen, etwa das halbe Volumen Wasser. Ein hiebei auftretender charakteristischer Geruch weist Sandarak nach.

Verwendung: Für Firnisse; diese sind hart und klar, aber weniger zähe als Schellackfirnisse. Retuschierfirnisse werden unter Zusatz weichmachender Mittel wie Rizinusöl oder Terpentinöl hergestellt, Schellackzusatz macht sie zäher. Sandarak ist auch in Mattlacken, Negativ-Kalt- und Warmlacken enthalten.

Säurerhodamin, siehe Farbstoffe c) Filterfarbstoffe.

Schellack. Gummilack, lat. Lacca, Gummilacca, frz. Gomme laque, engl. Lac, Shellac. Harzartige Masse, die durch den Stich der Lackschildlaus an ostindischen Bäumen (z. B. Ficus religiosa) entsteht. Dünne, mit einer braunroten Lackschicht überzogene Zweige der genannten Bäume stellen das Rohprodukt dar — Stangenlack. Der Körnerlack ist von den Zweigen befreit, der Klumpen-

oder Blocklack geschmolzener Körnerlack, während die bekannten handelsüblichen hellen bis dunkelbraunen Blättchen Tafellack oder Schellack schlechtweg heißen. Für phot. Zwecke kommt insbesondere die beste Sorte, der blonde Schellack oder Orangeschellack, in Betracht. Die dunklere Farbe dieser Sorte ist nicht schädlich. Durch Behandeln mit unterchlorigsauren Verbindungen gewinnt man den gebleichten Schellack. Das spez. Gew. schwankt zwischen 1,02 und 1,12. Schellack ist leicht lösl. in Alkohol, Alkalien und Borax.

Verwendung: In Ammoniak gelöst und mit Chromaten gemischt als Kopierschicht in der Chemigraphie. Zur Herstellung von Lacken und Firnissen in der Photographie und Reproduktionstechnik (Glanzlacke, Schwimmlacke) und zur Vorpräparierung von Papieren für phot. Verfahren, z. B. von Harz-Arrowrootpapier. Schellackfirnisse sind hart und zähe, werden an der Sonne nicht klebrig. Die Trockenaufziehfolien für Lichtbilder sind mit alkoholischer Schellacklösung getränkt. Gebleichter Schellack in Boraxlösung dient als Negativfirnis besonders für Filme, die von alkoholischen Lösungen angegriffen werden. Diese Lacke sind spröder, werden leicht rissig, sind weniger hart als Lacke aus ungebleichtem Schellack und wirken feuchtigkeitsanziehend. Zusatz von Benzoharz oder Elemiharz vermindert die Sprödigkeit. Sogenannter Schellack in Zöpfen ist für phot. Zwecke unverwendbar.

Schmirgel. Aluminiumoxyd, Tonerde, Al_2O_3 . Mol.-Gew. 102. Gepulverter Korund in verschiedene Korngrößen sortiert, heißt Schmirgel und dient zum Schleifen und Polieren für die in den photomechanischen Druckverfahren verwendeten Zink- und Kupferplatten.

SCHLIPPESCHES SALZ, siehe Natriumsulfoantimoniat.

Schnellfixiersalz, siehe Ammoniumthiosulfat.

Schwefeläther, siehe Äther.

Schwefelammonium, siehe Ammoniumsulfid.

Schwefelbarium, siehe Bariumsulfid.

Schwefelharnstoff, siehe Thiocarbamid.

Schwefelsäure: Vitriolöl, lat. Acidum sulfuricum, frz. Acide sulfurique, engl. Sulphuric acid. H_2SO_4 . Mol.-Gew. 98. Farblose, ölige Flüssigkeit, stark ätzend und stark Wasser anziehend; wirkt zerstörend auf organische Stoffe (Holz, Kleider, Haut usw.). Chemisch reine konz. Schwefelsäure hat das spez. Gew. 1,84. Die stärkste Handelssorte ist 98- bis 99% ig. Die gewöhnliche handelsübliche Schwefelsäure, oft auch englische Säure genannt, hat 93% Schwefelsäure = 66° Bé. Verdünnte Schwefelsäure ist ein Gemisch von 5 Teilen Wasser und 1 Teil reiner Schwefelsäure und hat ein spez. Gew. von 1,112. Beim Mischen mit Wasser muß die Säure unter Umrühren in das Wasser gegossen werden, wobei starke Erwärmung auftritt. Niemals darf man umgekehrt verfahren, da sonst heftiges Aufspritzen der Säure und Zerspringen des Glasgefäßes eintreten kann. Beide Wasserstoffatome der Schwefelsäure sind durch Metall ersetzbar, wodurch die schwefelsauren Salze, Sulfate genannt, entstehen. Für phot. Zwecke soll chem. reine Säure vom spez. Gew. 1,84 benützt werden. Schwefelsäure und ihre Salze erkennt man am Entstehen einer weißen Fällung, wenn zu einer mit Wasser verdünnten Probe Bariumchlorid hinzugefügt wird.

Verwendung: Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Verfahren, im Eisenoxalatentwickler zur Verhinderung des Entstehens basischer Oxyde in der Eisenvitriollösung. Zum Ansäuern des Ammoniumpersulfat- und Kaliumpermanganatabschwächers und als Zusatz zum Umkehrbade für Farbrasterplatten. Verdorbene Gelatineemulsionen werden mit einem Zusatz von technisch reiner Schwefelsäure gekocht, wodurch die Gelatine zerstört wird und das Bromsilber zu Boden fällt. Schwefelsäure mit Kaliumbichromat dient zum „Säuern“

von Glasplatten, die mit lichtempfindlichen Emulsionen überzogen werden und zum Reinigen von Glasgefäßen, Schalen usw.

Schwefelsaure Salze, siehe Natriumsulfit und Kaliummetabisulfit.

Schwerspat, siehe Bariumsulfat.

Selen, lat. Selenium. Se. Atomgewicht 79,2. Selen ist ein dem Schwefel ähnliches Element, das in der Natur wohl häufig, doch stets in geringen Mengen auftritt. Es kommt in zwei Arten (Modifikationen) vor: Als metallisches, graues Selen vom spez. Gew. 4,8 mit dem Schmelzpunkt von 217° C; diese Art ist in Schwefelkohlenstoff unlösl. und leitet die Elektrizität um so mehr, je mehr es belichtet wird (Selenzelle, elektrische Bildübertragung). Die zweite Form ist das amorphe Selen, ein rotes Pulver vom spez. Gew. 4,27 und in Schwefelkohlenstoff löslich. Selen brennt mit fahlblauer Flamme unter Entwicklung rettigartig riechender Dämpfe. Die amorphe Form ist auch in Schwefelnatriumlösung lösl. Solche Lösungen sind als Brauntonbäder für Entwicklungskopien im Handel; hierher gehört z. B. der Carbondoner der Mimosa A. G. Die Verbindungen des Selens sind denen des Schwefels ähnlich und werden als Tonbäder verwendet. Selenosulfosaures Natrium. NaSeSO_3 entsteht durch Kochen von Selen mit wässriger Natriumsulfitlösung und wird nach D. R. P. Nr. 280679 zum Tönen von Silberbildern verwendet. Der Senoltoner von E. SCHERING besteht im wesentlichen aus Natriumselenit in natriumsulfithaltiger Fixiernatronlösung. Über die Tonung mit Selen- und Tellurverbindungen vgl. K. KIESER, Phot. Korr. 1918, S. 9, sowie E. VALENTA, Phot. Korr. 1912, S. 169. Selen und Tellur in Auskopieremulsionen geben beim Fixieren von Auskopierpapieren ohne Verwendung von Tonfixierbädern braune Töne.

Vgl. D. R. P. 346851 (Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in Leverkusen a. Rh.), Ref. Chem. Zentralbl. 1922, II, S. 604; D. R. P. 351905, Kl. 57b, 1922, Ref. Chem. Zentralbl. 1922, IV, S. 294.

Sensibilisatoren, siehe Farbstoffe, a).

Sikkative, siehe Trockenfirnisse.

Silbernitrat. Salpetersaures Silber, Höllenstein, Silbersalpeter, lat. Argentum nitricum, Lapis infernalis, frz. Nitrate d'argent, engl. Nitrate of silver. AgNO_3 . Mol.-Gew. 169,9. Es enthält 63,51% Silber. Farblose, durchsichtige Kristalltafeln von bitterem Geschmack, luftbeständig, sehr leicht lösl. in Wasser, 1 Teil löst sich in 95 Teilen Wasser von 15° C und in 0,1 Teil Wasser von 100° C. In Alkohol ist es im Verhältnis 1 : 25 lösl. Chemisch reines Silbernitrat ist lichtbeständig, bei Gegenwart organischer Stoffe, wie Papier, Leinwand, Staub usw. zersetzt es sich unter Schwarzfärbung, auch die menschliche Haut, mit Silbernitratlösung befeuchtet, färbt sich im Lichte schwarz. Es schmilzt bei 198° C und kann in Formen gegossen werden. Geschmolzenes und in Stäbchen gegossenes Produkt ist mit Silbernitrit und Salpeter verunreinigt und für phot. Zwecke nicht zu verwenden. Silbernitratlösungen sind stets mit dest. Wasser herzustellen. Der Gehalt von

Tabelle 8. Silbernitratgehalt von Silbernitratlösungen (nach KOHLRAUSCH)

% AgNO_3	Vol.-Gew.	% AgNO_3	Vol.-Gew.
5	1,0422	35	1,3945
10	1,0893	40	1,4773
15	1,0404	45	1,5705
20	1,9858	50	1,6745
25	1,2555	55	1,7895
30	1,3213	60	1,9158

Silbernitratlösungen an Silbernitrat wird aus deren spez. Gew. (Volumgewicht) mit Aräometern, sogen. Argentometern, direkt in Prozenten bei 18° C nach obestehender Tabelle von KOHLRAUSCH bestimmt.

Erkennung und Prüfung: Silbernitratlösung, mit Salzsäure oder Kochsalzlösung versetzt, gibt einen weißen, in Ammoniak lösl. Niederschlag von Chlorsilber, der im Licht dunkel anläuft: Nachweis von Silber. Nachweis der Salpetersäure: In ein Probierglas, das einige Kubikzentimeter Silbernitratlösung enthält, wirft man einen kleinen Eisenvitriolkristall und fügt dann unter Schräghalten des Glases etwas konz. Schwefelsäure so zu, daß sie infolge ihres größeren spez. Gew. zu Boden sinkt und sich nicht mit der Probe mischt. An der Berührungsfläche beider entsteht ein brauner Ring. Auf andere Weise gelingt der Nachweis, indem eine wässrige Probe mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und einigen Kupferspänen versetzt wird. Beim Erwärmen treten braune Dämpfe, von Salpetersäure herrührend, auf. Silbernitrat ist manchmal mit Salpeter, salpetriger Säure, Blei, Kupfer u. a. verunreinigt und dann für phot. Zwecke ungeeignet. Es muß sich in dest. Wasser vollkommen klar lösen, die Lösung muß neutral reagieren. Auf Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag aus, der sich im Überschuß von Ammoniak klar auflöst (Bildung von Silberoxydammoniak); wird die Probe bläulich, so liegt Kupfergehalt vor. Bleigehalt erkennt man an dem auf Zugabe von Natriumchloridlösung zur siedenden Silbernitratlösung entweder sofort oder nach dem Abkühlen auftretenden in Ammoniak unlöslichen weißen Niederschlag von Bleichlorid. Ist Silbernitrat mit Salpeter verfälscht, bleibt beim Lösen von 0,5 g pulverisiertem Silbernitrat in 10 ccm absolutem Alkohol ein kristalliner, aus Salpeter bestehender Rückstand. Silbernitrat ist in fester Form wie in Lösung in geschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Verwendung: Alle in der Photographie verwendeten Silberverbindungen, wie Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, weinsaures, citronensaures Silber usw. werden aus Silbernitrat hergestellt. Es dient zur Herstellung von „nassen Platten“, Trockenplatten, Auskopierpapieren, Kallitypiepapieren (Silbereisenpapier), Sepiablitzpauspapieren, ferner zur physikalischen Entwicklung und Verstärkung von Negativen und Positiven; es wird für den Kupfer-Silberverstärker sowie zur Erzeugung von Silber spiegeln u. a. m. benötigt. Silbernitrat ist giftig. Moderne Arbeitsmethoden zur Gewinnung von Silbernitrat: B. WALSER, Metallbörse, Bd. 13, S. 317. Ref. in Chem. Zentralbl. 1923, II, S. 1079. Fabrikmäßige Herstellung von Silbernitrat: Chem. Ztg. 1925, S. 5. Weiteres über Silbernitrat: J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 246ff.

Silberflecke auf den Händen oder auf Wäsche entfernt man mit einer Lösung von 10 g Kaliumjodid und 1 g Jod in 50 ccm Wasser. Man betupft die Flecke bis zum Verschwinden der schwarzen Färbung. Die durch die Jodlösung entstandene Gelbfärbung beseitigt man mit einer Fixiernatronlösung und verdünntem Ammoniak.

Solarin ist Kollodium, das mit roten oder gelben alkohollösl. Farbstoffen versetzt ist und als Lichthofschutzmittel zum Hinterguß oder Hinterstrich von Bromsilberplatten verwendet wird. Das demselben Zwecke dienende Antisol ist von ähnlicher Zusammensetzung (campherhaltig).

Stärke, lat. Amylum, frz. Amidon, engl. Starch. ($C_6H_{10}O_5$)_x. Vorkommen in allen grünen Zellen der Pflanzen, in viel größeren Mengen jedoch in Früchten, Samen und Wurzelknollen. Das geschmack- und geruchlose, in kaltem Wasser, Alkohol und Äther unlösl. weiße Stärkepulver besteht aus mikroskopisch kleinen Körnern von für die verschiedenen Arten eigentümlicher Struktur. Man unterscheidet Stärke aus Kartoffeln, Weizen, Mais, Reis, Arrowroot und anderen Pflanzen. Stärke quillt in heißem Wasser auf und gibt den Stärkekleister.

Erkennung: Abgesehen von der mikroskopischen Prüfung, die sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Stärkeart bezieht, erkennt man sie im all-

gemeinen ebenso wie den Kleister an der Blaufärbung, wenn sie mit Jodlösung betupft wird. Die durch besondere Behandlung hergestellte lösl. Stärke gibt keine Jodreaktion, sie reduziert auch zum Unterschied von Dextrin FEHLINGSche Lösung nicht. Sie quillt in kaltem Wasser auf und löst sich im heißen Wasser.

Verwendung: Der Farbraster der Autochromplatten besteht aus Stärkekörnchen. Nicht verkleisterte Reisstärke dient zur Erhöhung der Mattierung von Barytpapieren und in Halogensilberemulsionen fein verteilt, zum Mattieren der Schichten. Vgl. J. M. EDER, *Ausf. Hdb. d. Phot.*, Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 151. Stärkekleister dient zum Vorpräparieren von phot. Papieren und hauptsächlich als Klebemittel für Lichtbilder. Für diesen Zweck darf der Kleister nicht sauer sein; zur Konservierung setzt man Formalin oder Thymol zu. Auch die lösl. Stärke gibt, mit der 6- bis 10fachen Menge heißem Wasser angerührt, einen Kleister.

Stärkegummi, siehe Dextrin.

Strontiumbromid. Bromstrontium, lat. Strontium bromatum, frz. Bromure de strontium, engl. Bromide of strontium. $\text{SrBr}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 355,4. Farblose Kristallnadeln, leicht lösl. in Wasser, schwerer in Alkohol. Nachweis des Strontiums wie bei Strontiumchlorid. Nachweis des Bromids durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser, wobei Braunfärbung eintritt.

Verwendung: Für Bromsilberkollodiumemulsionen.

Strontiumchlorid. Chlorstrontium, lat. Strontium chloratum, frz. Chlorure de strontium, engl. Chloride of strontium. $\text{SrCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 266,6. Farblose, zerfließende Kristalle, sehr leicht lösl. in Wasser, unlösl. in absol. Alkohol. Wegen Löslichkeit siehe J. M. EDER, *Ausf. Hdb. d. Phot.*, Bd. 4, 1, 3. Aufl., S. 253. Löslich in Alkohol. Durch Erhitzen auf 100°C ist das Salz wasserfrei als hygroskopisches weißes Pulver darstellbar. 13,3 Teile kristallisiertes Salz sind gleich 7,9 Teilen wasserfreiem Salz.

Erkennung: Ein Eisen- oder Platindraht, in Strontiumsalzlösung getaucht, färbt eine nichtleuchtende Flamme rot. Als Chlorid wird es durch einen auf Zusatz von Silbernitrat entstehenden weißen, in Ammoniak unlösl. Niederschlag erkannt. Als Verunreinigungen kommen Barium- und Calciumsalze in Betracht; erstere sind an der auf Zusatz von Kaliumbichromat eintretenden gelben Fällung erkennbar. Um auf Calcium zu prüfen, fällt man zunächst durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol Strontiumsulfat als weißen Niederschlag. Man filtriert und versetzt das klare Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumoxalat. Ein weißer, in Salz- und Salpetersäure leicht lösl. Niederschlag zeigt Calcium an.

Verwendung: In neuerer Zeit als Zusatz zum Kollodium für Autotypieaufnahmen und zur Herstellung von Chlorsilberkollodiumemulsionen. Es ist auch in manchen Tonfixierbädern enthalten.

Strontiumjodid. Jodstrontium, lat. Strontium jodatum, frz. Jodure de strontium, engl. Jodide of strontium. SrJ_2 . Mol.-Gew. 341,4. Im Handel wasserfrei in gelblich weißen Stücken. Lichtempfindlich, leicht lösl. in Wasser und Alkohol. Der Nachweis als Jodid erfolgt durch Schütteln einer kleinen Probe mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser, wobei Violettfärbung eintritt. Strontiumnachweis siehe Strontiumchlorid.

Verwendung: Zur Herstellung von jodiertem Kollodium.

Sublimat, siehe Quecksilberchlorid.

Sulfate, siehe Schwefelsaure Salze.

Sulfinol, siehe Entwickler.

Sulfit, siehe Natriumsulfit.

Sulfitlauge, siehe Natriumbisulfit.

Syndetikon, siehe Leim.

Talk. Talkum, Federweiß, ist ein Magnesiumsilikat der Formel $Mg_3 \cdot H_2(SiO_2)_4$ und als weißes, etwas fettig anzuführendes Pulver im Handel. Reibt man mit feinst gepulvertem Talk Glasplatten ein, so lassen sich darauf gegossene Gelatineschichten nach dem Trocknen abziehen. Daher findet Talk Anwendung für abziehbare Platten und zur Herstellung von Hochglanzbildern auf Gelatinepapieren, die auf mit Talk eingeriebene Glasplatten oder Ferrotypieplatten gequetscht werden.

Tannin, siehe Gerbsäure.

Tartrate, siehe Weinsäure.

Tartrazin, siehe Farbstoffe, c) Filterfarbstoffe.

Tegoglykol, siehe Äthylenglykol (Glykol).

Tellurverbindungen. Sie wurden für Tonbäder für Auskopier- und Entwicklungspapiere empfohlen, bewährten sich aber nicht. Lit.: BAKER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1902, S. 585; E. VALENTA, Phot. Korr. 1917, S. 100. Siehe auch unter Natriumtellurit.

Terpentin, lat. Terebenthina, frz. Térébenthinae, engl. Turpentine. Terpentin wird aus Nadelbäumen (durch einen Einschnitt in die Stämme) als dicker, aus Harz und ätherischem Öl bestehender Balsam gewonnen. An der Luft verflüchtigt sich das Öl, das Harz bleibt zurück. Von den verschiedenen Handelssorten ist Lärchenterpentin, auch venetianischer Terpentin genannt, die beste Sorte. Er ist klar, zähflüssig, klebrig und angenehm nach Harz riechend. Aus Terpentin wird durch Destillation Terpentinöl gewonnen, während Kolophonium und Harz zurückbleiben. Auch Firnisse und Lacke werden aus ihm gewonnen.

Terpentinöl, lat. Oleum Terebinthinae, frz. Essence de térébenthine, engl. Turpentine oil. Farblose, gelbe Flüssigkeit, ätherisches Öl, von eigentümlich angenehmem Geruch, die aus dem Harzsaft (Terpentin) von Nadelhölzern durch Destillation mit Dampf gewonnen wird. Der Hauptbestandteil ist Pinen $C_{10}H_{16}$. Das spez. Gew. ist 0,85 bis 0,875, älteres Terpentinöl hat ein spez. Gew. bis 0,885. Siedepunkt zirka $160^{\circ}C$. Unlös. in Wasser, lösl. in Alkohol, mischbar mit Äther und wasserfreier Essigsäure, sowie mit Ölen und Firnissen. Terpentinöl nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, wird dabei dicker und verharzt. Dieser Vorgang findet besonders im Lichte statt. Handelssorten: Gewöhnliches Terpentinöl führt in Österreich den Namen Neustädter Terpentinöl, wird aus der Schwarzföhre gewonnen, ist farblos, dünnflüssig und stark lichtbrechend, hat einen Siedepunkt von $176^{\circ}C$ und ein spez. Gew. von 0,86. Das französische Terpentinöl ist meist farblos und wird aus der Strandkiefer gewonnen, auch das amerikanische ist farblos; ungarisches und polnisches Terpentinöl sind gelblich bis gelb, riechen scharf und schmecken brenzlig. Terpentinöl muß gut gereinigt (rektifiziert) sein. Der Säuregehalt wird durch Schütteln einer Probe mit dem halben Volumen Wasser und Prüfen des Wassers mit blauem Lackmuspapier nachgewiesen. Rotfärbung zeigt Säuregehalt an. Ein Tropfen Terpentinöl, auf Papier gebracht, muß restlos verdampfen. Terpentinöl wird auch vielfach verfälscht. Ausführliche Prüfungsvorschriften siehe SEELIGMANN-ZIEKE, Hdb. d. Lack- u. Firnisind. 3. Aufl. 1923, S. 716 ff.

Verwendung: Als sehr gutes Lösungsmittel für Harze, Fette, Äther, Öle, Wachs, Kautschuk, Schwefel und Phosphor. Im Asphaltprozeß als Lösungsmittel, in vielen mechanischen Druckverfahren, zum Transparentmachen von Papieren zwecks schnelleren Kopierens, zum Reinigen von Öldruckpinseln.

Tetrabromfluoreszein, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren bei Eosin A.

Tetrachlorkohlenstoff. Tetrachlormethan, Tetra, Vierfachchlorkohlenstoff, lat. Carboneum tetrachloratum, frz. Tetrachlorure de carbone, engl. Tetrachloride of carbon. Farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,601

(bei 15° C) und dem Siedepunkt von 77° C. Nicht brennbar. Tetrachlorkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harze und Fette und in allen Verhältnissen mit Terpentinöl und Alkohol mischbar. Die Prüfung erfolgt auf Dichte und Siedepunkt.

Verwendung: Als Lösungsmittel, zur Herstellung von Negativkaltlack, zum Entfetten von Öl- und Bromöldrucken und zum Reinigen von Öldruckpinseln.

Tetrajodfluoreszein, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren bei Erythrosin.

Thiazolgelb, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren.

Thiocarbamid. Thioharnstoff, Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Mol. Gew. 76. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösl. Kristalle. Die neutral reagierende Lösung hat bitteren Geschmack. Nach BOGISCHE, Phot. Archiv 1893, S. 312, eignet sich Thiocarbamid zur Entfernung von Gelbschleiern. Stärkere als 6%ige Lösungen verflüssigen die Gelatine. Es wird auch für Tonbäder für Auskopierpapiere verwendet. Vgl. E. VALENTA, Phot. Chemie, Bd. 2, 2. Aufl., S. 375. Zusatz von Thiocarbamid zu neutralen Natriumthiosulfatlösungen vermindert die Fixierdauer von Jodsilberschichten: J. RZYMOWSKY, Phot. Ind., 1926.

Thiosulfat, siehe Natriumthiosulfat.

Thiosinamin, siehe Allylsulfoharnstoff.

Thoriumnitrat. Salpetersaures Thorium, lat. Thorium nitricum, frz. Nitrate de thorium, engl. Nitrate of thorium. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 552. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösl. Kristalle. Die Handelsware hat meist einen Gehalt von 48 bis 49% Thoriumoxyd.

Verwendung: Als Sauerstoff abgebende Substanz für Blitzlichtpulver.

Thymol. Methylisopropylphenol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Nach Thymian riechende, farblose Kristalle, die brennend-pfefferartig schmecken. Schmelzpunkt 50° C. Schwer lösl. in Wasser, leicht lösl. in Alkohol, Äther, Chloroform und Alkalilauge.

Verwendung: Wegen der Eigenschaft, fäulniswidrig zu wirken, dient es als Konservierungsmittel für Gelatine- und Gummilösungen sowie für Klebepasten.

Titansulfat. Schwefelsaures Titan(oxyd), lat. Titanium sulfuricum. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 294. Farblose bis gelbliche, wasserlösl., hygroskopische, amorphe Masse.

Verwendung: Als Beize für Beizfarbenverfahren. Vgl. E. J. WALL. Phot. Korr., Bd. 63, S. 33.

Toluidinblau, siehe Farbstoffe, c) Filterfarbstoffe.

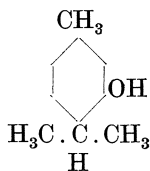
Tonerdesalze, siehe Aluminiumsalze.

Traubenzucker. Glukose, Dextrose. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 198. Traubenzucker kommt im Honig und im Saft vieler süßer Früchte vor. Kleine, farblose Kristallnadeln oder kristalline Klumpen. Leicht lösl. in Wasser. Er wirkt reduzierend auf Silbersalz- und Kupfersalzlösungen.

Erkennung: Die wässrige Lösung fällt aus erwärmten alkalischen Kupfersalzlösungen rotes Kupferoxydul. Aus alkalischen Silbersalzlösungen wird durch Traubenzucker Silber als Spiegel an den Wänden des Reagenzglases abgeschieden.

Verwendung: Traubenzucker enthaltende Bichromatschichten sind lichtempfindlich; die belichteten Bildstellen verlieren ihre Klebrigkeit, beim Einstauben der Schicht haftet der Farbstaub nur an den nicht belichteten Stellen, wodurch ein Bild zustandekommt (Einstaubverfahren). Im übrigen ist die Verwendung des Traubenzuckers dieselbe wie die des Rohrzuckers.

Trinatriumcitrat, siehe Natriumcitrat.



Trinatriumphosphat, siehe Natriumphosphat.

Trinitrophenol, siehe Pikrinsäure.

Tripel, siehe Kieselgur.

Trockenfirnisse (Sikkative). Unter Zusatz von Mennige, Bleiglätte, Bleiweiß, Manganverbindungen, Kobalt-, Zink- oder Nickelsalzen hergestellte Leinölfirnisse trocknen rascher als der gewöhnliche Firnis und führen den Namen Trockenfirnisse oder Sikkative.

Vgl. M. BOTTLER, Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie; SEELIGMANN - ZIEKE, Hdb. d. Lack- u. Firnisindustrie, 3. Aufl., 1923.

Tusche, lat. Atramentum indicum, frz. Encre de Chine, engl. Indian ink. Tuschen sind Farbpigmente, die durch Tragant, Gummi arabicum, Schellacklösung, Leim- oder Gelatine gebunden sind. Chinesische Tusche besteht aus feinstem Ruß, Gummi arabicum oder Leim. Feinste Tusche soll braunstichig sein.

Verwendung: Als Pigment für Pigmentkohlepapier und als Retuschierfarbe.

Überchlorsaures Kalium, siehe Kaliumperchlorat.

Übermangansaures Kalium, siehe Kaliumpermanganat.

Überschwefelsaures Ammonium, siehe Ammoniumpersulfat.

Überschwefelsaures Kalium, siehe Kaliumpersulfat.

Umdruckfarbe. Diese besteht aus Kupferdruckfarbe mit einem Zusatz von strenger Lichtdruckfarbe.

Umdruckharzfarbe besteht aus 4 Volumteilen Asphaltlösung 1 : 20 und Palmöl oder einem anderen Fett. Sie dient für Druckverfahren mit Chromatschichten, bei denen die Schichten mit flüssigen Säuregemischen entwickelt werden, für Lichtpausverfahren, für den Zink- und Flachdruck und für das TELLKAMPF-Verfahren. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 449 bis 454.

Überschwefeligs Natrium, siehe Natriumthiosulfat.

Uranin, siehe Farbstoffe, a) Sensibilisatoren bei Fluoreszeinnatrium.

Urannitrat. Uranylnitrat, Salpetersaures Uranoxyd, salpetersaures Uran, lat. Uranium nitricum, frz. Nitrate d'urane, engl. Nitrate of uranium. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Mol. Gew. 502,3. Das Salz kristallisiert aus den salpetersauren Lösungen der Uranoxyde oder der Pechblende in großen, gelben, grün fluoreszierenden Prismen, die sich in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösen. Die wässrige Lösung reagiert sauer, die Kristalle verwittern an trockener und zerfließen an feuchter Luft.

Erkennung und Prüfung: Urannitratlösung gibt mit Ferrocyankaliumlösung einen braunen Niederschlag von Uranferrocyanid, während Ferricyanalkaliumlösung keinen Niederschlag gibt. Durch Alkalien werden aus der wässrigen Urannitratlösung Uranate gefällt. Trübt sich eine wässrige Lösung auf Zusatz von Bariumchloridlösung schnell oder nach einiger Zeit, so liegt Verunreinigung durch schwefelsaure Salze vor.

Verwendung: Für Uranverstärker und Urantonbäder, Uranlichtpausverfahren, Uran-Silberpapiere. J. BANSTETT, The Camera 1906. Urangetonte Silberbilder können mit basischen Teerfarbstoffen getont werden, wodurch man Doppeltöne erzielt. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 429, sowie T. ANDRÉ, Bull. Soc. franç. phot. 1923, S. 348. Ferrocyanuran dient als Beize für Beizfarbenbilder. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 421.

Vanadiumoxalat. Für Beizbäder für dünne Dreifarbenpositive. Siehe E. J. WALL, Die Praxis der Farbenphotographie, dieses Handbuch, Bd. 8, Farbenphotographie.

Vaseline, lat. Vaselineum, Adeps Petrolei. Adeps Minerali. Gewinnung aus amerikanischem Rohpetroleum. Vaseline ist ein Gemisch fester und flüssiger

Kohlenwasserstoffe. Handelsüblich sind gelbes und weißes Vaseline. Schmelzpunkt 33 bis 45° C. Spez. Gew. 0,855 bis 0,88. Vaseline soll neutral reagieren. Künstliche Vaseline wird durch Mischen von Weichparaffin oder Ceresin mit schwerstem Paraffinöl hergestellt, ist weniger wertvoll als das Naturprodukt und an seinem kristallinen Gefüge zu erkennen.

Verwendung: Um Metallteile an Kameras vor Rost zu schützen und zum Transparentmachen von Papiernegativen.

Vitriolöl, siehe Schwefelsäure.

Wachs, lat. Cera, frz. Cire, engl. Wax. Meist wird darunter Bienenwachs, das im wesentlichen aus Ceratinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und Palmitinsäuremyrizylester $C_{15}H_{31}COO \cdot C_{30}H_{61}$ besteht, verstanden; aber auch andere tierische und pflanzliche Ausscheidungen werden zu den Wachsen gezählt. Wachs hat rein gelbe bis schmutzgelbe Farbe, angenehm honigartigen Geruch, kristallinen Bruch und ist knetfähig. Schmelzpunkt des gelben Bienenwachses: 62 bis 64° C, Erstarrungspunkt 60,5° C, spez. Gew. 0,962 bis 0,966. Das gelbe Wachs kann im Sonnenlicht oder auf chemischem Wege gebleicht werden. Gebleichtes Wachs ist meist härter als das gelbe Wachs und hat ein spez. Gew. von 0,964 bis 0,972, einen Schmelzpunkt von 63 bis 64° C und einen Erstarrungspunkt von 61,5 bis 62° C. Es ist härter und spröder als das gelbe Wachs. Wachs ist unlösl. in Wasser und kaltem Alkohol, leicht und vollständig lösl. in Chloroform, Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und in Ölen. Bienenwachs wird mit Talg, Stearin, Ceresin, Mineralstoffen, Farbstoffen usw. verfälscht.

Verwendung: Gelbes Wachs ist ein Bestandteil der Präparationslösung von Entwicklungspapieren und Glasplatten für den Pigmentdruck mit Doppelübertragung. Eine Lösung von 10 g Wachs in einem halben Liter Benzin dient zum Wachsen von Pigmentdrucken, um diese hochglänzend zu machen. Diese Lösung kann auch auf Spiegelglasplatten gegossen werden; nach dem Verdunsten des Benzins bleibt eine dünne Wachsschicht zurück, auf welche Aristobilder usw. gequetscht werden, um sie hochglänzend zu machen. Wachs wird auch als Bestandteil der Umdruckfarbe für das TELLKAMPF-Verfahren verwendet. Cerat besteht aus einem Teil weißem, geschabtem Wachs in 10 Teilen Benzin. Man bringt etwas von dieser Mischung auf einen Flanellappen und reibt damit phot. Papierkopien bis zum gewünschten Glanz ein. Dieser Überzug wirkt besonders für urangetonte Bilder konservierend.

Wasser, lat. Aqua, frz. Eau, engl. Water. H_2O . Mol. Gew. 18. Spez. Gew. 1 bei 4° C. In der Natur kommt chemisch reines Wasser nicht vor. Da Wasser eines der besten Lösungsmittel ist, können im Brunnenwasser (Quellwasser) die verschiedensten Stoffe in Lösung sein, insbesondere Kohlendioxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff und kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Gips, Calciumchlorid, Kochsalz, Eisen- und Manganverbindungen. Auch mechanische Verunreinigungen, wie Rost, Mineralteilchen und niedere Organismen, z. B. Algen, können im Brunnenwasser enthalten sein. Letztgenannte Verunreinigungen werden durch sorgfältiges Filtrieren, erstere durch Destillieren entfernt. Hartes Wasser wird durch Zusatz von Seifenlösung erkannt. Beim Schütteln mit dieser verschwindet der entstandene Schaum. In weichem Wasser bleibt der Schaum längere Zeit bestehen. Regen-, Flußwasser und dest. Wasser sind weich. Anstatt dest. Wassers kann für viele phot. Zwecke auch reines, filtriertes Regenwasser oder abgekochtes filtriertes Brunnenwasser verwendet werden. Auch dest. Wasser ist bezüglich seiner Reinheit öfters zu beanstanden; es darf nach dem Abdampfen in einer Schale keinen Rückstand hinterlassen. Dest. Wasser soll neutral reagieren, soll mit Bariumchlorid keinen weißen Niederschlag geben, ebensowenig mit Silbernitrat und darf auch auf Zusatz von Schwefelammonium

und Ammoniumoxalat keine Trübung zeigen. Viele chemische Verbindungen enthalten Wasser als sogenanntes Kristallwasser (Kupfervitriol, Eisenvitriol, Soda, Fixiernatron), das durch Erhitzen ausgetrieben werden kann, wobei die Kristallgestalt verloren geht, ohne daß die Verbindung zerstört wird. Andere Verbindungen verlieren ihr Kristallwasser bereits beim offenen Liegen an der Luft, was als Verwittern bezeichnet wird (z. B. Natriumsulfit). Auch manche nicht kristallisierte Verbindungen enthalten Wasser, das beim Erhitzen unter Zersetzung der Verbindungen entweicht (Konstitutionswasser). Viele Verbindungen ziehen aus der Luft Wasser an und zerfließen: sie sind hygroskopisch (Ätzalkalien).

Verwendung: Zur Herstellung lichtempfindlicher Silbersalzemulsionen sowie von Silber-, Gold- und Platinlösungen darf nur reines dest. Wasser verwendet werden; dasselbe gilt auch für Farbstofflösungen. Für Entwickler genügt luftfreies, abgekochtes und abgekühltes Brunnenwasser. Wenn möglich, ist für alle Lösungen dest. Wasser vorzuziehen.

Wasserglas, siehe Kaliumsilikat und Natriumsilikat.

Wasserstoffsperoxyd. Wasserstoffperoxyd, Hydroperoxyd, lat. Hydrogenium peroxydatum, frz. Peroxyde d'hydrogène, engl. Peroxyde of hydrogen. H_2O_2 . Mol. Gew. 34. Im Handel als 30%ige Lösung (Perhydrol von E. MERCK) in innen paraffinierten Flaschen, um die Zersetzung zu verhindern, oder als 3%iges Wasserstoffsperoxyd. Es zersetzt sich im Sonnenlicht und soll im Dunkeln aufbewahrt werden.

Erkennung: Beim Schütteln von Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumbichromatlösung und Äther färbt sich der Äther blau.

Verwendung: Zum Entfernen von Fixiernatronresten aus Negativen und Papierbildern. In der Katatypie nach OSTWALD und GROSS. Es wirkt auf Halogensilber schleierbildend.

Weingeist, siehe Äthylalkohol.

Weinsäure. Weinsteinsäure, Rechtsweinsäure, lat. Acidum tartaricum, frz. Acide tartarique, engl. Tartaric acid. Mol. Gew. 150. $C_4H_6O_6$. = $COOH-CHOH-CHOH-COOH$. Große, farblose, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösl. Kristalle. Schmelzpunkt 135° . Weinsäure Salze heißen Tartrate.

Erkennung und Prüfung auf Verunreinigungen: Beim Erhitzen riecht die Säure nach verbranntem Zucker. Die wässrige Lösung der Weinsäure ist optisch aktiv und dreht die Polarisationssebene nach rechts. Verd. Schwefelsäure gibt keine Reaktion, durch konz. Schwefelsäure werden Weinsäure und Tartrate unter Entwicklung von Schwefeldioxyd verkohlt. Silbernitrat gibt mit Weinsäure keine Fällung, mit neutralen Tartraten jedoch einen weißen, in Salpetersäure, Ammoniak und überschüssigem Tartrat lösl. Niederschlag von weinsäurem Silber. Tartrate scheiden mit ammoniakalischer Silberlösung beim Erwärmen einen Silberspiegel ab. Bleiacetat gibt mit Weinsäurelösung (neutral) einen weißen flockigen Niederschlag von Bleitartrat, der in Salpetersäure und Ammoniak lösl. ist. Prüfung auf Schwefelsäure, Oxalsäure und Kalk: Drei Reagenzgläser werden mit je einigen Kubikzentimetern wässriger Weinsäurelösung gefüllt, in das erste gibt man Bariumchloridlösung, in das zweite Ammoniumoxalatlösung, in das dritte Ammoniaklösung, bis die Lösungen nur mehr schwach sauer reagieren. Entsteht auf Zusatz von Gipslösung im ersten Glas eine weiße Fällung oder Trübung, ist die Probe schwefelsäurehaltig, ist dies im zweiten oder dritten Glase der Fall, ist die Weinsäure mit Oxalsäure oder Kalk verunreinigt. Prüfung auf Blei: Eine Lösung von Weinsäure (1 : 10) darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht braun gefärbt werden oder gar einen Niederschlag geben.

Verwendung: Weinsäure wird oft an Stelle der Citronensäure angewendet.

Im Eisenoxalalentwickler zum Klarhalten desselben und der darin entwickelten Negative, in Form seines Silbersalzes als Zusatz zu Aristopapieremulsionen und im Tintenkopierverfahren. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 4, 3. Aufl., S. 93.

Zaponlack. Unter Zaponlack oder Kristallfirnis sind Lösungen von Nitrocellulose (Celluloid) oder Kollodiumwolle in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Aceton, Amylalkohol, Amylacetat, Methylalkohol, Spiritus oder in Gemischen dieser Flüssigkeiten zu verstehen. Man unterscheidet Celluloidlacke und Kollodiumwollacke.

Verwendung: Zum Überziehen (Firnissen) von Gelatinenegativen und Diapositiven (Negativkaltlacke), zum Lackieren von Pigmentdrucken auf Metall und zum Überziehen von Japanpapier, welches als einfaches Pigmentpapier dienen soll. Vgl. J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 4, 2, 4. Aufl., S. 151. Den Vorgang des Überziehens mit Zaponlack bezeichnet man als Zaponieren.

Zeitlichtpulver. Zeitlichtpulver sind im Gegensatz zu den rasch abbrennenden Blitzlichtpulvern langsam abbrennende Gemische von Magnesium oder Aluminium mit Sauerstoff abgebenden Stoffen.

Zink. Lat. Zincum. Zn. Atomgew. 65,37. Zweiwertig. Schmelzpunkt 419,4°C. Spez. Gew. 6,9 bis 7,2. Bläulichweißes, glänzendes Metall mit blättrig kristallinem Gefüge. Zink ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, bei 100 bis 150° C wird es auswalzbar und bei 250° wieder so spröde, daß es im Mörser zerstoßen werden kann. Die blankgemachte Oberfläche überzieht sich an der Luft bald mit einer Haut von Zinkoxyd und basischem Zinkcarbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt Zink mit bläulichweißer Farbe. Zink ist in Säuren lösl. Für die Zwecke der Chemigraphie (Zinkographie, Zinkhochätzung) muß das Zink gewalzt sein, feinkörnigen und gleichmäßigen Bruch und ein spez. Gew. von 7,4 haben. Ein Gehalt von 0,2 bis 0,5% Kadmium verhindert grobkörnige Kristallisation beim Erhitzen. Vgl. F. NOVAK, ZS. f. angew. Chem., 1905, S. 421. Zink für Ätzzwecke muß frei von den oft vorkommenden Verunreinigungen wie Schwefel, Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Mangan und Kohle, sein. Schwefel und Arsen enthaltendes Zink ist brüchig, Bleigehalt bis zu 1% ist zulässig. Kohlehaltiges Zink zeigt auf blankgemachten Flächen graue Punkte, die bei mikroskopischer Betrachtung als Kohle und Asche enthaltende Hohlräume zu erkennen sind. Kohlehaltiges Zink wird von Säuren ungleichmäßig geätzt.

Verwendung: In der Zinkographie, Autotypie und im Offsetdruck.

Zinkstaub fällt als Nebenprodukt bei der Zinkgewinnung durch Destillation als graues Pulver an. Er reduziert Edelmetallverbindungen zu den Metallen und wird besonders zum Fällen des Silbers aus gebrauchten, d. h. stark silberhaltigen Fixierbädern verwendet. Die zu fallende Lösung soll neutral reagieren. Zur Fällung des entweder geschätzten oder durch chemische Analyse festgestellten Silbergehaltes wird etwa die fünffache Menge Zinkstaub in das Fixierbad eingerührt. Zinkstaub dient auch zur Reduktion von Teerfarbstoffen zu ihren Leukoverbindungen.

Zinkbromid. Bromzink, lat. Zincum bromatum. $ZnBr_2$. Mol. Gew. 225,2. Schwer kristallisierende, weiße, zerfließliche Masse, sehr leicht lösl. in Wasser, leicht lösl. in Alkohol. Das Handelsprodukt ist oft mit Zinkoxyd verunreinigt, welches beim Auflösen in Alkohol als unlösl. Bodensatz zurückbleibt und durch Filtrieren entfernt werden kann.

Verwendung: Zinkbromid dient zur Herstellung von Bromsilber-Kollodiumemulsionen. 17 g Silbernitrat entsprechen 11,27 g Bromzink.

Zinkchlorid. Chlorzink, lat. Zincum chloratum. $ZnCl_2$. Mol. Gew. 136,3.

Weiß, sehr leicht an der Luft zerfließliche (hygroskopische) Masse. Sehr leicht lösl. in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung reagiert sauer.

Verwendung: Wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol ist Chlorzink zur Herstellung von Kolloidumulsionen für Auskopierpapiere im Gebrauch.

Zinkjodid. Jodzink, lat. Zincum jodatum. ZnJ_2 . Mol. Gew. 319,2. Wasserfreie, farblose Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und durch Jodausscheidung gelb werden. Leicht lösl. in Wasser, Alkohol und Äther.

Verwendung: Infolge seiner leichten Zersetzlichkeit ist es zur Jodierung im nassen Verfahren nicht geeignet, wird aber in Form von Doppelsalzen, die es mit Ammoniumjodid und Kaliumjodid bildet, also als $NH_4J \cdot ZnJ_2$ oder $KJ \cdot 2 ZnJ_2$ bisweilen verwendet.

Gifte und Gegengifte

Erfolgt bei Vergiftungen nicht sofort Erbrechen, so muß — außer bei Vergiftungen mit Ätzmitteln — vor der Anwendung des Gegengiftes ein Brechmittel verabreicht werden. Außerdem ist sofort für ärztliche Hilfe Sorge zu tragen.

1. Äther: Salmiakgeist zum Riechen; eventuell 3 : 100 mit destill. Wasser verdünnt innerlich halbstündlich ein Eßlöffel voll. Stellvertretendes Mittel: Kalte Duschen; frische Luft; künstliche Atmung; Hautreize.

2. Ätzalkalien (Ätzkalium, Ätznatrium, Ätzammonium): 1%ige Weinsäure oder Citronensäurelösung, alle fünf Minuten ein Wasserglas voll. Stellvertretendes Mittel: Essig, Zitronensaft, Ölemulsionen.

3. Bleisalze: Limonade mit stark verdünnter Schwefelsäure; Glaubersalz, Bittersalz. Stellvertretendes Mittel: Kochsalzlösung; gerbstoffhaltige Getränke.

4. Cyankalium: Brechmittel; Künstliche Atmung, Sauerstoffinhalationen, Chlorwasser verdünnt (innerlich) oder zum Inhalieren. Gebrannte Magnesia in Wasser mit etwas Eisenvitriol, alle fünf Minuten ein Eßlöffel voll. Stellvertretendes Mittel: Kalte Begießungen und Umschläge auf den Kopf. Reines Ammoniak, tropfenweise in schleimigem Mittel.

5. Eisenchlorid: Magen- und Darmentleerung.

6. Goldsalze: Gebrannte Magnesia in Wasser. Stündlich ein Eßlöffel voll oder eine 1%ige Eisenvitriollösung.

7. Jod und Jodverbindungen: Gebrannte Magnesia in Wasser. Stärkekleister. Für Jod auch Fixiernatron. Stellvertretendes Mittel: Mehlbrei, Magen- und Darmentleerung.

8. Schwefelwasserstoffgas: Frische Luft; Waschen mit Essig.

9. Kaliumbichromat (Ammoniumbichromat): Eisenpulver mit Zuckersyrup. Stellvertretendes Mittel: Zuckerwasser; schleimige Getränke; Milch.

10. Kaliumbromid: Reichliche Zufuhr von Flüssigkeit. Kochsalzlösung in steigender Menge.

11. Kupfersalze: Eiweiß in Zuckerwasser; Molken; gebrannte Magnesia.

12. Methylalkohol: Magen- und Darmentleerung. Künstliche Atmung.

13. Oxalsäure und oxalsäure Salze: Alle zehn Minuten ein Weinglas voll Kalkwasser oder kohlenaurer Kalk (Kreide) (50 g in 200 ccm destill. Wasser.) Die Hälfte auf einmal, dann alle zehn Minuten ein Eßlöffel voll; nach einer halben Stunde ein Abführmittel.

14. Quecksilbersalze: Eier (Dotter und Eiweiß) in Milch eingerührt zum Trinken. Eisenvitriol. Leimlösung. Gebrannte Magnesia. Tierkohle. Stellvertretendes Mittel: Eiweißlösung, Milch.

15. Säuren. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure: Gebrannte Magnesia

in Wasser. Kreide. Inhalieren von Ammoniak. Stellvertretendes Mittel: Seifenwasser. Milch. Schleimige Getränke. Zuckersyrup.

16. Silbernitrat: Hauptmittel: 5⁰/₁₀ige Kochsalzlösung event. mit einem Eiweiß (viertelstündlich ein Eßlöffel voll). Stellvertretendes Mittel: Kochsalz. Milch. Eiweißhaltige Getränke.

Anhang

Umsetzungsgewichte der hauptsächlich gebräuchlichen Halogensalze mit Silbernitrat

Zur Herstellung der lichtempfindlichen Silbersalze (Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber) benötigt man für 170 g Silbernitrat folgende Gewichtsmengen der entsprechenden Halogensalze:

55,5 g Chlorcalcium	139 g Bromnatrium
53,5 „ Chlorammonium	112,5 „ Bromzink
58,5 „ Chlornatrium	172 „ Bromcadmium
74,6 „ Chlorkalium	168 „ Jodnatrium
133,2 „ Chlorstrontium	166 „ Jodkalium
42,5 „ Chlorlithium	188 „ Jodlithium
68 „ Chlorzink	145 „ Jodammonium
98 „ Bromammonium	159,5 „ Jodzink
119 „ Bromkalium	182,5 „ Jodcadmium

Tabelle 9. Praktische Atomgewichte nach Chemiker-Kalender, 1929

Name	Sym- bol	Atom- gewicht	Name	Sym- bol	Atom- gewicht
Aluminium	Al	26,97	Germanium	Ge	72,60
Antimon	Sb	121,76	Gold	Au	197,2
Argon	Ar	39,94	Hafnium	Hf	178,6
Arsen	As	74,96	Helium	He	4,00
Barium	Ba	137,36	Holmium	Ho	163,5
Beryllium	Be	9,02	Indium	In	114,8
Blei	Pb	207,21	Iridium	Ir	193,1
Bor	B	10,82	Jod	J	126,93
Brom	Br	79,92	Kalium	K	39,10
Cadmium	Cd	112,41	Kobalt	Co	58,94
Cäsium	Cs	132,81	Kohlenstoff	C	12,00
Calcium	Ca	40,07	Krypton	Kr	82,9
Cassiopeium	Cp	175,0	Kupfer	Cu	63,54
Cerium	Ce	140,13	Lanthan	La	138,90
Chlor	Cl	35,46	Lithium	Li	6,94
Chrom	Cr	52,01	Magnesium	Mg	24,32
Dysprosium	Dy	162,46	Mangan	Mn	54,93
Eisen	Fe	55,84	Molybdän	Mo	96,0
Emanation	Em	222	Natrium	Na	23,00
Erbium	Er	167,64	Neodym	Nd	144,27
Europium	Eu	152,0	Neon	Ne	20,18
Fluor	F	19,00	Nickel	Ni	58,69
Gadolinium	Gd	157,3	Niobium	Nb	93,5
Gallium	Ga	69,72	Osmium	Os	190,9

Name	Sym- bol	Atom- gewicht	Name	Sym- bol	Atom- gewicht
Palladium	Pd	106,7	Tantal	Ta	181,5
Phosphor	P	31,02	Tellur	Te	127,5
Platin	Pt	195,23	Terbium	Tb	159,2
Praseodym	Pr	140,92	Thallium	Tl	204,39
Quecksilber	Hg	200,61	Thorium	Th	232,12
Radium	Ra	225,97	Thulium	Tu	169,4
Rhodium	Rh	102,9	Titan	Ti	47,90
Rubidium	Rb	85,45	Uran	U	238,14
Ruthenium	Ru	101,7	Vanadium	V	50,95
Samarium	Sm	150,43	Wasserstoff	H	1,008
Sauerstoff	O	16,000	Wismut	Bi	209,00
Scandium	Sc	45,10	Wolfram	W	184,0
Schwefel	S	32,07	Xenon	X	130,0
Selen	Se	79,2	Ytterbium	Yb	173,5
Silber	Ag	107,88	Yttrium	Y	88,93
Silicium	Si	28,06	Zink	Zn	65,37
Stickstoff	N	14,008	Zinn	Sn	118,70
Strontium	Sr	87,63	Zirkonium	Zr	91,22

Literatur: BROUM, K. H., Lehrbuch der Chemigraphie, W. Knapp, Halle a. d. S., 1924. — EDER, J. M., Ausf. Handbuch der Photographie, Alle Bände, verschiedene Auflagen, Verlag W. Knapp, Halle a. d. S. — Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie und Reproduktionstechnik, 12.—13. Aufl. Verlag W. Knapp, Halle a. d. S., 1927. — HOFMANN, K. A., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Aufl., Verlag W. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1922. — HÜBL, A., Die orthochromatische Photographie, Verlag W. Knapp, Halle a. d. S., 1920. — Der Platindruck, Verlag W. Knapp, Halle a. d. Saale, 1902. — Die Lichtfilter, 3. Aufl., Verlag W. Knapp, Halle a. d. S., 1927. — LENGNING, E., Waren-Lexikon für Chemikalien und Drogen, 3. Aufl., Verlag Bohlmann, Meissen. — MAYER, F., Chemie der organischen Farbstoffe, 2. Aufl., Verlag J. Springer, Berlin. — MERCK, E., Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. Darmstadt, 1905. — RUSS, R., Handbuch der modernen Reproduktionstechnik, 3. Aufl., Klimsch & Co., Frankfurt, 1927. — SEELIGMANN-ZIEKE, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 3. Aufl., Verlag Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin, 1923. — STENGER, E., Die Kopierverfahren, Handbuch der Photographie, begründet von H. W. VOGEL, herausgegeben von E. LEHMANN, Band 2. 3. Teil, Verlag Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin, o. J. (1926). — TREADWELL, F. P., Analytische Chemie, Bd. 1, 13. Aufl., Bd. 2, 11. Aufl., Verlag F. Deuticke, Wien-Leipzig, 1927. — VALENTA, E., Photograph. Chemie und Chemikalienkunde, 2. Aufl., Band 1 u. 2, Verlag W. Knapp, Halle a. d. S., 1920—1922. — Während der Drucklegung erschien: Handbuch der Photographie, begründet von H. W. VOGEL, herausgegeben von E. LEHMANN, Band 1, 1. Teil, Photochemie und Phot. Chemie, sowie Band 1, 2. Teil, Fabrikation und Prüfung der photogr. Materialien, Verlag Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung, Berlin, o. J. (1928).

Namen- und Sachverzeichnis

- Absorptionsindex 3
Absorptionskoeffizient 3
Absorptionsmeßmethoden 29
— photographische 30
Absorptionsmessungen mit Thermosäule
und Bolometer 36
Absorptionsspektren 22
Absorptionströge von BALY 29
Acetol 179
Aceton 179
— -Natriumbisulfit 179
Acetonsulfit 179
Acetylcellulose 180
Acetylsilber 115
Acridinfarben 180
Acridingelb 215
Acridinorange 215
Acrol 180, 208
Actinol 180
Adilol 180
Adurol 180, 208
ÄNGSTRÖM, K. 38
Äquivalent, effektives photochemisches
54
— indiziertes photochemisches 54
Äquivalentgesetz der Chemilumineszenz
148
— experimentelle Prüfungen des 55
— photochemisches 51, 53
— photochemisches von A. EINSTEIN 51,
53
Äskulin 193
Äthanol 194
Äther 193
Äthylalkohol 194
Äthylcellulose 196
Äthylenalkohol 235
Äthylenglykol 196, 235
Äthylrot 196, 215
Äthylviolett 196, 215
Ätzammoniak 185, 196
Ätzkalium 196, 244
Ätzlithium 255
Ätznatrium 196
Ätznatron 260
Agar-Agar 180
Agenol 180
Akaroidharz 180
Aktivierungswärme 51
Alaun 180
— essigsaurer 185
Alaunerde 185
Albertol 182
Alborit 182
Albumin 183
Aldehyde, Oxydation der 136
Aldosen 129
Alkalibromate 107
Alkaliperbromate 107
Alkalihydroxyde 184
Alkohole 184, 194
— Oxydation der 134
— ungesättigte 121
Allylsulfocarbamid 184
Allylsulfoharnstoff 184
Allylthioharnstoff 184
Aluminium 184
Aluminiumacetat 184
— essigsaurer 185
— -Funken unter Wasser 10
— schwefelsaurer 185
Aluminiumoxyd 185
Amalgamlampe 16
Ameisensäure 185
Amidokarbazol 185
Amidol 185, 208
Aminoessigsäure 185, 235
Ammoniak 98, 185
Ammoniakalaun 181
Ammoniakzersetzung 55
Ammonium, fluorsaurer 189
— fluorwasserstoffsaurer 189
— kohlenaurer 188
— oxalsaurer 190
— pikrinsaurer 191
— salpetersaurer 190
— salzsaurer 188
— überschwefelsaurer 191, 278
Ammoniumbichromat 186
Ammoniumbromid 187
Ammoniumcarbonat 188
Ammoniumchlorid 188

- Ammoniumferricitrat 189
 Ammoniumferrioxalat 189
 Ammoniumferrisulfat 189
 Ammoniumfluorid 189
 Ammoniumhydroxyd 185
 Ammoniumhyposulfat 192
 Ammoniumjodid 190
 Ammoniumnitrat 190
 Ammoniumoxalat 190
 Ammoniumpersulfat 191
 Ammoniumpikrat 191
 Ammoniumrhodanid 99, 191
 Ammoniumsalpeter 190
 Ammoniumsulfid 191
 Ammoniumsulfocyanat 191
 Ammoniumthiosulfat 192
 Ammonium, unterschwefligsaures 192
 Amylacetat 192
 Amyl, essigsäures 192
 Amylum 192
 Aneinanderlagerung, intramolekulare,
 unter dem Einfluß des Lichtes 125
 Anethol 192
 Anilinfarben 192
 Anlagerungen, durch Belichtung be-
 wirkte (Amid- und Anilidbildungen)
 131
 Anthon 192
 Anthracen-Dianthracen-Gleichgewicht 96
 Antichlor 192
 Antihypo 192
 Antimon 100
 Antimonwasserstoff 100
 Antisol 192
 ARRHENIUS Sv. 51
 Arrowroot 193
 Arsen 100
 Arsensäure 193
 Arsenwasserstoff 100
 Asphalt 193
 AUER-Licht 6, 7
 Auflösungsvermögen eines Spektroskops
 20
 Auramin 215, 221
 Aurantia 196
 Aurichlorid 115
 Aurihydroxyd 115
 Aurin 196
 Aurioxyd 115
 Autofarbstoff 196, 215
 Azalin 196, 215
 Azol 212
 Azoxyverbindungen 118

 BACHÉR, F. 123
 Bakelit 196
 BAKER 81
 BALMAINSche Leuchtfarbe 197, 254

 BALY, E. C. C. 51, 88
 Baly-Gefäße 29
 Barium, kohlen-saures 197
 — schwefelsaures 197
 Bariumcarbonat 197
 Bariumsulfat 197
 Bariumsulfid 197
 BARKER 88
 Baryt, kohlen-saurer 197
 — schwefelsaurer 197
 Baumwollgelb 215
 BAY, Z. 11
 BECKER, H. 17, 94
 BECQUEREL, E. 46
 BECQUERELSche Farbenphotographie 42
 BEER-LAMBERTSches Gesetz 69
 BEERSches Gesetz 2
 Beizfarben 197, 231
 Beizmittel 197
 Beleuchtungsstärke (Definition) 153
 Bengalrosa 197, 221
 Benzin 197
 Benzochinon 203
 Benzoeharz 198
 Benzol 198
 Bernstein 198
 Bernsteinlack 198
 BERTHELOT, D. 99, 129
 BEUTLER 161, 163
 Bichromate 108
 Bienenwachs 198
 Bimsstein 199
 Biolumineszenz 143
 Birnenöl 192
 Bisulfit 199
 Blauhholz 199
 Blei 111, 199
 — essigsäures 199
 — oxalsäures 200
 — salpetersäures 200
 Bleiacetat 199
 Bleiacid 98
 Bleibromid 112
 Bleijodid 111
 Bleinitrat 200
 Bleioxalat 200
 Bleioxyd 111
 Bleisulfid 111
 Bleizucker 199, 200
 Blitzlicht 200
 Blutalbumin 183, 200
 Blutlaugensalz 200
 — gelbes, 200, 234, 243
 — rotes 200, 243, 269
 BODENSTEIN, M. 30, 73, 80, 81, 84, 85,
 87, 89, 91, 104
 BOGDANDY, St. v. 151, 163
 BOHR, N. H. 1, 2

- BOHRsche Theorie 146
 BOLL, M. 111
 Bolometer 40
 BOLTZMANN, L. 145, 146
 BOLTZMANNsche Konstante 51, 147
 BONHOEFFER, K. F. 73, 74, 77, 166
 Borax 200
 BORN, M. 145, 146
 Borsäure 200
 BOWEN, E. J. 107
 BRAEHMER, F. 93, 94
 BRAND 143
 Braunstein 200
 Brenzkatechin 200, 208
 Brillantine 200
 BRODMANN, L. 74
 Brom 106
 Bromammonium 200
 Bromdampfmoleküle 106
 Bromhydrochinon 201
 Bromierungen 141
 Bromkalium 201
 Bromlithium 255
 Bromnatrium 201, 258
 Bromöldruckfarben 201
 Bromöldruckfeuchtwasser 201
 Bromstrontium 275
 Bromwasserstoff 81, 106
 Bromwasserstoffbildung 6
 Bromwasserstoffzersetzung 62
 Bronzelack 201
 Buchdruckfarben 265
 BUISSON, H. 15, 157
 BUNSEN, R. W. v. 4, 80, 83, 104
 BUNSEN-ROSCOEESches Gesetz 5
 Burgunderharz 201
 BUTIRONI 90
- Cadmiumbromid 201
 Cadmiumjodid 201
 Cadmiumnitrat 201
 Cadmium, salpetersaures 201
 CADY, F. E. 9, 156
 Caesium 116
 Caesiumjodid 116
 Calcium, kohlen-saures 201
 — salzsaures 202
 Calciumcarbonat 201
 Calciumchlorid 202
 Calciumsulfid 202
 CARIO, G. 76
 Casein 183
 Cellit 202
 Celloidin 203
 Cellon 203
 Celluloid 203
 Cer, schwefelsaures 203
 Ceresin 203
- Ceroxydsulfat 203
 CHAPMANN, D. L. 80
 Chemilumineszenz bei der Oxydation von Silicon 163
 Chemilumineszenzen mit aktivem Wasserstoff 166
 Chemilumineszenzvorgänge 1
 Chinin 203
 Chinolinblau 203, 216
 Chinolinfarben 203
 Chinon 203
 Chinone, Oxydation der 135
 Chlor 104
 Chlorabsorptionsspektrum 72
 Chlorammonium 188
 Chloramin 203
 Chloranol 203, 209
 Chlorcalcium 202, 204
 Chlordioxyd 104
 Chlorgold 235
 Chlorhexoxyd 104
 Chlorhydrochinon 204, 208
 Chlorierung und Bromierung 140
 — von Trichlorbrommethan 64
 Chlorierungen 140
 Chlorknallgas 81, 83
 Chlorkupfer 204
 Chlorlithium 255
 Chlormonoxyd 104
 Chlornatrium 204, 259
 Chloroform 204
 Chlorsäure 105
 Chlorstickstoff 106
 Chlorstrontium 275
 Chlorwasser 105
 Chlorwasserstoff 104
 Chlorwasserstoffsäure 204, 271
 Chrom 108
 Chromalaun 181
 Chromate 108
 Chromsäure 108, 204
 Chromsäureanhydrid 204
 Chrysoidin 222
 CIAMICIAN, G. 46, 130, 139
 Citronensäure 204
 Citronensaures Eisenoxydammoniak 205
 COBLENTZ, W. W. 37, 144, 156, 158
 COEHN, A. 17, 74, 77, 81, 82, 83, 92, 94, 95, 114
 COEHN-BECKERSche Lampe 92
 COHEN 134
 COMPTON, K. T. 97
 COPER, K. 50
 Cuprichlorid 114
 Cuprobromid 114
 Cuprochlorid 114
 Cuprofluorid 114
 Cuprojodid 114

- Cyanin 205, 216
 Cyaninfarbstoffe 205
 Cyankalium 205, 242

 DALETZKY 90
 Dammarharz 205
 Dehydrierungen 127
 Depolymerisation 126
 Desensibilisatoren 220
 Desoxydationen 127
 Dextrin 206
 Diamid 238
 Diamidotoluol 206
 Diaminoresorcin 209
 Diaminreinblau FF 222
 Dianilrot 222
 Diazoanhydride 206
 Diazokörper 121
 Dibromfluoreszeinnatrium 223
 Dichloräthylen 206
 Dichroismus polierter Silberspiegel 50
 Dicyanin A 216
 DIESTELMEIER 102
 Dijodfluoreszeinnatrium 216
 Dinatriumphosphat 206, 261
 Diogen 209
 Diomet 206, 208
 Dissoziationswärme 71
 DÖBEREINER 138
 Dolmi 206, 208
 Drachenblutharz 206
 DRAPER, J. W. 2
 DRAPER-Effekt 79
 Dreierstoß zwischen Molekülen 145, 146
 DUBOIS 144
 Dunkelgleichgewicht 91
 Dunkelreaktionen 52
 Dunkelrot für Dunkelkammerlicht 223
 Dunkelrotgrün 223
 DUX, W. 80, 81, 87, 89, 104

 EASTMANGelb 223
 Ebonit 206
 — Lichtabsorptionen in 29
 Echtrot D 223
 EDER, J. M. 31, 97, 109
 EDERSche Lösung 113
 Edinol 206, 210
 EGGERT, J. 66, 67, 76
 Eikonogen 206, 210
 Einstaubfarben 206
 EINSTEIN, A. 52, 53
 Eisen 110
 Eisenalaun 184
 Eisenammoniumalaun 182
 Eisenblech, emailliertes 207
 Eisenchlorid 231
 Eisenfirnis, alkoholischer 207
 Eisenoxalat 232
 Eisenoxyd, oxalsaures 232, 266
 — schwefelsaures 232
 Eisenoxydsalze 232
 Eisenoxydsulfat 232
 Eisenoxydul, oxalsaures 232
 — schwefelsaures 232
 Eisensalze 207
 Eisenverbindungen 207
 Eisenvitriol 232
 Eisessig 207
 EITEL, W. 46
 Eiweiß 207
 — tierisches 183
 Elemiharz 207
 Elkonal 207
 Elon 207, 211
 EMERSON, W. B. 156, 158
 Empfindlichkeit des Auges 155
 Empfindlichkeitsbezirke von Molekülen
 (nach L. BOLTZMANN) 51
 Empfindlichkeitskurve des Auges 156
 Energieumsatz bei photochemischen Vor-
 gängen in Gasen 40
 Entwickler 207
 Eosin A 216
 Erdpech 213
 Erythrosin 213, 217
 — -Filtergelb 217
 Essiggeist 179
 Essigsäure 213
 Essigsäureeisamylester 192
 Extinktionskoeffizient 2, 3
 Extinktionskoeffizient, molekularer 3
 — prozentualer 3
 Extinktionskoeffizienten, Abhängigkeit
 des von der Wellenlänge des Lichts 45

 FABRY, CH. 15, 157
 FAJANS, K. 81
 Farbanpassung vorbelichteten Halogen-
 silberpulvers 46
 Farben, organische 265
 Farbensensibilisatoren 214
 Farbstoffe, anorganische 214
 — basische 214
 — organische 214
 — saure 214
 Federweiß 276
 Ferriammoniumcitrat 231
 Ferrichlorid 110, 231
 Ferricyankalium 110, 232, 243
 Ferrinitrat 110
 Ferrioxalat 232
 Ferrirhodanid 110
 Ferrisalze 232
 Ferrisulfat 232
 Ferrocyankalium 110, 232, 243

- Ferrohydroxyd 110
 Ferrooxalat 232
 Ferropentacarbonyl 110
 Ferrosulfat 110, 232
 Feuerfliegen (Photinus) 144
 Filter, Anfertigung von 22
 Filterblau I 224
 — II 224
 Filterblaugrün 224, 233
 Filterfarbstoffe 221
 Filtergelb 225, 233
 Filterrot I 225
 — II 225
 FISCHER, F. 93, 94
 Fischleim 233
 Fixiernatron 233, 264
 Fixiernatronzerstörer 233
 Flächenhelle (Definition) 153
 Flächenthermosäule 39
 Flammen, kalte 145
 Flimmermethode 155
 Fluorammonium 189
 Fluoreszeinnatrium 217, 233
 Fluoreszenz 69
 Flußspat, Lichtabsorptionen in 22
 Formalin 233
 Formaldehyd 233
 Formiate 185
 Formol 233
 FORSYTHE, W. E. 156
 FRÄNZ, H. 151, 163
 FRANCK, J. 69, 71, 72, 73, 75, 76, 78, 145, 146
 FRAUNHOFERSche Linien 20
 FRESNELSche Formel 4
 Funkenentladung, kondensierte 17

 Galläpfelsäure 234
 Gallusgerbsäure 234
 Gallussäure 234
 Gastheorie, kinetische 51
 GAUDECHON, H. 99, 129
 GEHLHOFF, G. 8
 GEHRCKE, E. 11
 Gelatine 234, 253
 — Lichtabsorptionen in 29
 Genol 211
 Gerbsäure 234
 GERDIEN 7
 GERLACH, W. 32, 37, 38, 39
 Gezirehgummi 237
 GIBSON, K. S. 156
 GLANSches Spektralphotometer 29, 30
 Glanzwachs 234
 Glas, Lichtabsorptionen in 22
 GLEU, K. 165
 Glimmer, Lichtabsorptionen in 29
 Glycerin 234

 — Lichtabsorptionen in 29
 Glykokoll 235
 Glykol 235
 Glykolsäure 235
 Glyzin 210
 Gold 115
 — salzsaures 235
 GOLDBERG, E. 80
 Goldchlorid 235
 Goldchloridkalium 236
 GOLDHAMMER, D. A. 156
 Graukeil-Photometer 31
 GROTHUS, CH. J. D. v. 2
 — -DRAPERSches Gesetz 2, 5, 45
 GRÜNBAUM, F. 30
 GRÜSS, H. 77
 „Güteverhältnis“ 54
 Gummi arabicum 237
 Guttapercha 238

 HABER, F. 150, 159
 HALBAN, H. v. 34, 36
 Halogenwasserstoffe 95
 Halogenwasserstoffe, Bildung und Zersetzung der 96
 Halogenverbindungen, aromatische 128
 HECHT, W. 31
 HEFNER-Lampe 38
 HEISENBERG, E. 90
 Heliumlampe 7, 23
 HELMHOLTZ, R. v. 40
 HENRI, V. 10, 30
 HERAEUS, W. C. (Hanau) 13
 HERZFELD 145
 HEYMER, G. 82, 83
 HILDEBRAND, J. 30
 HILPERT 117
 Hirschhornsalz 188, 238
 Höllenstein 238, 273
 VAN 'T HOFF, J. H. 5
 HOLMES, M. 99
 Holzessig 238
 Holzgeist 238
 Homokol 218
 HOUBEN, J. 97, 126
 HÜBL, A. 22
 HYDE, E. P. 9, 156
 Hydramin 210
 Hydrazin 238
 Hydroaromatische Reihe 129
 Hydrochinon 210
 Hydrolyse von Stärkekörnern 50
 Hydroxylamin 238
 Hyposulfit 238

 Iconyl 210
 Iridium 111
 Iridiumchlorid-Ammoniumchlorid 111

- Isochinolinrot 218
 Isokol 218, 238
 Isomerisierung 117
 IVES, H. E. 9, 144, 156, 158

 Japanlack 238
 JOB, P. 111
 Jod 107, 238
 Jodammonium 190, 239
 Jodcadmium 201
 Joddampfmoleküle 107
 Jodkalium 239, 244
 Jodnatrium 239, 260
 Jodquecksilber 239
 — rotes 268
 Jodstickstoff 108
 Jodstrontium 275
 Jodwasserstoff 81, 107
 Jodwasserstoffzersetzung 64, 90
 JOHANNSEN, E. S. 37
 Judenpech 193, 239
 JUNG, G. 82

 Kachin 239
 KAILAN, A. 46
 Kali, kaustisches 239
 Kalilauge 239
 Kalisalpeter 245
 Kalium 116
 — blausaures 242
 — chloresaures 241
 — citronensaures 242
 — gelbes chromsaures 242
 — kaustisches 244
 — kieselsaures 248
 — kohlesaures 241
 — oxalsaures 246
 — salpetersaures 245
 — salpetrigsaures 246
 — überchlorsaures 247, 278
 — überkohlesaures 247
 — übermangansaures 247, 278
 — überschwefelsaures 248, 278
 Kaliumacetat 239
 Kaliumalaun 180, 239
 Kaliumbichromat 239
 Kaliumbioxalat 240
 Kaliumbromid 116, 240
 Kaliumcarbonat 241
 Kaliumchlorat 241
 Kaliumchlorid 116
 Kaliumchromat 242
 Kaliumcitrat, neutrales 242
 Kaliumcyanid 242
 Kaliumferricyanid 243
 Kaliumferrioxalat 243
 Kaliumferrocyanid 243
 Kaliumferrooxalat 244
 Kaliumgoldchlorid 236
 Kaliumhydroxyd 244
 Kaliumjodat 108
 Kaliumjodid 116, 244
 Kaliummetabisulfit 245
 Kaliumnitrat 245, 246
 Kaliumoxalat 246
 Kaliumpalladiumchlorür 247, 265
 Kaliumpercarbonat 247
 Kaliumperchlorat 247
 Kaliumpermanganat 247
 Kaliumpersulfat 103, 248
 Kaliumplatinchlorür 248
 Kaliumpyrosulfit 245, 248
 Kaliumrhodanid 248
 Kaliumsilicat 248
 Kaliumsulfid 248
 Kaliumsulfocyanid 248
 Kalk, kohlesaures 201
 Kalkspat, Lichtabsorptionen in 29
 KALLMANN, H. 151, 163
 Kalte Flammen 145
 Kanadabalsam 249
 — Lichtabsorptionen in 29
 Karbolsäure 249
 Kasein 249
 Kautschuk 249
 KAUTSKY, H. 163, 164
 KELLERMANN, K. 79
 Kernkondensationen 142
 Ketone, ungesättigte 119
 — Oxydation der 135
 Ketosen 129
 Kieselgur 250
 KINGSBURY, E. F. 158
 KISTIAKOWSKI, G. 86
 Kleesalz 250
 Kobalt 110
 Kobaltchlorid 250
 Kobaltsulfat 250
 Kobaltisalze 110
 Kobaltosalze 110
 KOCH, E. 32
 KÖNIGSches Spektralphotometer 30
 Kohlefadenlampe 9
 Kohlehydrate 129
 Kohlelichtbogen 7
 Kohlensäureassimilation 65
 Kohlenwasserstoffe, ungesättigte 119
 KOHLRAUSCH, F. 111
 Kollodium 250
 Kollodiumwolle 250
 Kolophonium 251
 Konfigurationsänderungen 119
 Konstantanwiderstände 8
 Kopalharz 251
 Kordofan-Sudangummi 237
 KORNFIELD, G. 39, 88

- Kreide 251
 Kristalle, pleochroitische, photochemisch empfindliche 44
 Kristallfirnis 251
 Kristallolumineszenz 143
 Kristallponceau 6 R 225
 Kristallviolett 225
 Kryptocyanin 218
 KÜCH, R. 15
 KUHN, W. 98
 Kupfer 114, 251
 — schwefelsaures 252
 Kupferacid 98
 Kupferchlorid 252
 Kupfersulfat 114, 252
 Kupfervitriol 252

 LADENBURG, E. 15
 LAMBERTSches Absorptionsgesetz 2, 83
 LANGLAY 144
 LANGLER 40
 LANGMUIR, J. 76
 Lapis infernalis 253
 Latex 253
 LAU, E. 11
 LAUE-Diagramme 45
 Laugensteinlösung 253
 LEA, CAREY 46
 LEBEDEW 37
 Lederkollodium 253
 Leim 253
 Leimsüß 235
 LEISS, C. 37
 LENARD, P. 18, 81
 Lepidincyanin 254
 Leuchtdichte (Definition) 153
 Leuchten bei der Bildung der Alkali-halogenide aus den Elementen 159
 — beim Zerfall von Chloracid 165
 Leuchtfarben 254
 Leuchtreaktionen 1, 143
 — Mechanismus der 144
 Leukobasen 231, 255
 Lichtäquivalent, mechanisches 155, 156
 Lichtdruckfarben 265
 Lichtfilter 21
 Lichtmenge (Definition) 152
 Lichtmengengesetz von VAN 'THOFF 4
 Lichtquellen für verschiedene Spektralgebiete 6
 — mit kontinuierlichem, ultraviolettem Spektrum 10
 — — — sichtbarem Spektrum 7
 Lichtreaktionen, anorganische 97
 — in festen Körpern 61
 — — Flüssigkeiten 58
 — im Gasraum 56
 Lichtreaktion, katalytische 90

 Lichtreaktionen, organische 117, 126, 131, 132
 — sensibilisierte in festen Körpern 61
 — — — Flüssigkeiten 61
 — — im Gasraum 57
 Lichtstärke (Definition) 152, 153
 Lichtstrom (Definition) 153
 LIEBENTHAL, E. 38
 LIENEWEG, F. 73
 LIESEGANG, R. ED. 109
 LIND 87
 LIPPMANN, G. 43
 LIPPMANNsche Farbenphotographie 44
 Lithium, citronensaures 255
 Lithiumbromid 255
 Lithiumchlorid 255
 Lithiumcitrat 255
 Lithiumhydroxyd 255
 Lithiumimid 100
 Lithographiestein 255
 Lithopone 112
 LORENZ, R. 46
 LOTZ 7
 LUCKIESH, M. 9
 LÜTKEMEYER 30, 73
 Luft, Lichtabsorptionen in 29
 LUMMER, O. 7
 LUTHER, R. 80, 95, 96

 Magnalium 255
 Magnesium 255
 — kieselensaures 255
 — kohlenensaures 255
 — oxalsaures 255
 Magnesiumcarbonat 255
 Magnesiumoxalat 255
 Magnesiumsilicat 255
 MAHON MAC 80
 Maisstärke 257
 Mangan 108
 Mangandioxyd 256
 Manganoxalat 108
 Manganisalze 108
 Manganisulfat 108
 Manganhydroxyd 108
 Manganosulfat 108
 MARCKWALD, W. 44
 MARTENS, F. F. 30
 Martiusgelb 226, 256
 Mastix 256
 MAXWELLScher Verteilungssatz 147
 MEIDINGER, W. 115
 MELLONI, M. 36
 Mercuribromid 113
 Mercurichlorid 113
 Mercurijodid 114, 267
 Mercurinitrat 114
 Mercurioxyd 112

- Mercuri- und Mercurosalze 256
 Mercurisulfat 114
 Mercurisulfid 113
 Mercurochlorid 113
 Mercurooxyd 112
 Mercurosulfat 114
 Mercuronitrat 268
 MERVINI 90
 Metallfadenlampe mit Gasfüllung 24
 Metallfunken 17
 Methode, lichtelektrische der Photometrie 34
 Methylalkohol 256
 Methylenblau 226, 257
 Metochinon 211, 257
 Metol 211, 257
 Mikrophotometer nach J. HARTMANN 31
 Milchsäure 257
 Mineralöle 257
 Molekülspektren 71
 Molybdän 109
 Molybdänsäure 109
 Mondamin 257
 Monobromfluoreszeinnatrium 218, 257
 Monochromatfilter 21, 23
 Monochromator nach TERENIN 21
 Monochromatoren 19, 20
 Mononatriumphosphat 261
 Monosen 129
 Mordants 231, 257
 MÜLLER, H. 88

 Naphtholgelb 257
 Naphtholgrün 226
 Naphtholorange 226, 257
 Narkotin 257
 Natrium 116
 — citronensaures 259
 — doppeltschwefeligsäures 258
 — kieselsaures 262
 — kohlsaures 258
 — oxalsaures 260
 — phosphorsaures 261, 267
 — salpetersaures 260
 — salzsaures 259
 — schwefelsaures 262
 — überkohlsaures 261
 — unterschweflignsaures 264, 278
 — wolframsaures 265
 Natriumacetat 257
 Natriumbicarbonat 257
 Natriumbichromat 258
 Natriumbisulfid 258
 Natriumborat 258, 263
 Natriumbromid 116, 258
 Natriumcarbonat 258
 Natriumchlorid 259
 Natriumcitrat 259
 Natriumdichromat 258
 Natriumferrioxalat 260
 Natriumfluorid 260
 Natriumhydroxyd 260
 Natriumhyposulfit 260, 264
 Natriumjodid 116, 260
 Natriumnitrit 260
 Natriumoxalat 260
 Natriumpercarbonat 261
 Natriumphosphat 261
 Natriumsilicat 262
 Natriumsulfat 262
 Natriumsulfid 262
 Natriumsulfoantimoniat 263
 Natriumtellurit 263
 Natriumtetraborat 258, 263
 Natriumthiosulfat 103, 260, 264
 Natriumwolfram 109, 265
 Natronlauge 265
 NEGELEIN, E. 41, 65
 Neocyanin 218
 Neol 212, 265
 NERNST, W. 30, 52, 63, 64, 68, 77
 NERNST-Lampe 6, 7
 NEWTONSche Ringe 44
 Nickelsulfat 264
 Nitralampe 23, 25
 Nitrocellulose 250
 Nitrosodimethylanilin 265
 Nitrosodimethylanilinchlorhydrat 227
 Nitrosylchlorid 99
 NODDACK, W. 66, 67, 77
 Normaleisenlösung 265
 NORRISH, R. G. W. 82, 99

 Ochsengalle 265
 Öldruckfarben 265
 Ölsüß 235
 OLDENBERG 22
 Orthochrom 265
 Orthochrom T 219
 Orthophosphorsäure 265
 Ortol 212, 265
 Oxalsäure 265
 Oxime 121
 Oxybenzol 266
 Oxyessigsäure 235
 Ozon 92, 101
 Ozonbildung 62, 81
 Ozonbildung aus Sauerstoff 70
 Ozonzerfall 77, 85

 Packungsdichte, optische 49
 PADOA 44, 46, 74, 90
 Palladium 111
 Palladiumchlorür 266
 Palladiumdichlorid 266
 Pallado-oxalsäure 111

- Pantochrom 219, 266
Paraamidophenol 212
Paraffin 266
Paramidophenol 266
Paranol 266
Paraoxyphenylmethylglyzin 210
Paraphenylendiamin 212, 266
PASCHEN, F. 38, 39, 40
Patentblau 227
Patentgrün 227
Perchlorate 105
Perglycerin 266
Perhydrol 266
Perikol 219, 266
Perkaglycerin 235, 266
Permanentweiß 266
Persulfat 266
Petroläther 266
Petroleumbenzin 266
Petroleumessenz 256, 266
Pflanzenalbumin 183
Pflanzeneiweiß 266
PFLÜGER, A. 17
Phenol 266
Phenole, Oxydation der 134
Phenosafranin 220, 228, 267
Phosgen 82, 90, 106
Phosphor 100
— amorpher 192
— roter 267
Phosphorsäure 267
Phosphorwasserstoff 100
Photochemische Vorgänge, arbeits-
speichernde 91
Photochloridschichten, Wirkung zirku-
lar polarisierten Lichtes auf 50
Photodichroismus 47, 48, 49
Photodoppelbrechung 49
Photohaloide 46
Photohydrolysen 128
Photolyse 68
Photometer, lichtelektrische 33, 35
— lichtelektrisches, von H. v. HALBAN
und K. SIEDENTOPF 35
Photometrie, heterochrome 154, 155
Photometrische Größen 154
Photooxydationen 132
Photoreaktionen, Mechanismus der 67
Photoströme, Verstärkung der 33
Phototropie 44
Photoxylin 267
Photozelle von ELSTER und GEITEL 33
Pikrinsäure 228, 267
Pinachrom 219, 267
Pinachromblau 219, 267
Pinachromviolett 219, 267
Pinacyanol 219, 267
Pinacyanolblau 220, 267
Pinaflavol 220, 267
Pinakolsalz 235
Pinakryptol 220, 267
Pinakryptolgelb 220
Pinakryptolgrün 220
Pinatypie 230
Pinaverdol 220, 267
Pinorthol I 220
— II 220
Piral-Pyrogallol 267
PLANCK, M. 52
PLANCKSche Strahlungsformel 7
PLANCKSches Wirkungsquantum 53
Platin 111
Platinchlorid 111
Platinchlorwasserstoffsäure 111
Platzwechsel im Molekül 117
PLOTNIKOW, J. 96
POHL, R. 36
POLANYI, M. 151, 161, 163
Polymerisation 122
Pottasche 241, 267
Primärer photochemischer Vorgang 67
Primärprozeß 78
Primulin 267
PRINGSHEIM, P. 7
PROCTER 97
PURKINJE-Effekt 156
— -Phänomen 152
Putzöl 267
Pyrazolgelb 228, 267
Pyrogallol 213, 267
Pyrogallussäure 213
Pyrokatechin 208
Pyrosole 46
Pyroxylin 250
Quantenempfindlichkeit 54
Quantenregeln in der Photochemie 51
Quarzglas, Lichtabsorptionen in 22
Quarz-Quecksilber-Gleichstromlampe,
relative Energieverteilung einer 15
Quarzquecksilberlampen für Wechsel-
strom 15
Quarzquecksilber-Punktlampe 16
Quasimolekül 146
Quecksilber 112
— citronensaures 268
Quecksilberacid 98
Quecksilberbogenlampen 13
Quecksilberchlorid 268
Quecksilbercitrat 268
Quecksilberjodid 268
Quecksilberoxydulnitrat 268
Quecksilberquarzlampe 23
Quecksilberrhodanid 268
Quecksilbersublimat 268
Quecksilber-Uviollampe 25

- Quinol 210
 — -Hydrochinon 269

 RAMSAUER, C. 18
 Rapidfiltergelb 225
 Rapidfiltergrün I und II 228
 Reaktionen, photochemische, Geschwindigkeit von 83
 Reaktionen, primäre 84
 — sensibilisierte 75
 — — photochemische, in festen Systemen 78
 Reaktionsketten 78
 Reaktionsleuchten 147, 149
 Realgar 100
 REGENER, F. 92
 REINICKE, H. 114
 REINKOBER, O. 37
 Reinkohlebogenlampen 7
 Resinate 269
 Resonanzlampen 19
 Resonanztransformator nach H. BOAS 17
 RETSCHINSKY, T. 15
 Rhodallin 184
 Rhodamin B 228
 Rhodanammonium 269
 Rhodankalium 248
 Rhodanquecksilber 268
 Ricinusöl 269
 Rodinal 212, 213, 269
 Rohrzucker 269
 ROSCOE, H. E. 4, 80, 83, 104
 Rose bengale 221
 ROSEN, B. 102
 ROSENBERG, H. 33
 Rotkali 247
 RUBENS, H. 21, 36
 RUTHERFORD, E. 1

 SACHS, S. 117
 Säuren, aromatische 139
 — hydroaromatische 139
 — Oxydation von 137
 — ungesättigte 119
 Säuregrün F 229
 Säurerhodamin 229, 271
 Säureviolett 229, 269
 Salmiak 188, 269
 Salmiakgeist 185, 269
 Salpeter 269
 Salpetersäure 99, 269
 Salpetrige Säure 99
 Salzsäure 271
 Salzsäurebildung im Licht aus Chlor und Wasserstoff 87
 — photochemische 90
 Sandarak 271
 Sauerstoff 101

 Scheidewasser 269
 Schellack 271
 SCHLIPPESCHES Salz 263, 272
 SCHMIDT, F. 11
 Schmirgel 272
 Schnellfixiersalz 272
 SCHOTT & GEN. 17
 SCHUMANN, V. 11
 SCHWARZSCHILD, K. 5, 31
 SCHWARZSCHILDSCHE Exponent, Bestimmung des 31
 — Gesetz 5, 6
 SCHWARZSCHILDSCHE Konstante p 31
 Schwefel 102
 — rhombischer 102
 Schwefeläther 272
 Schwefelammonium 272
 Schwefelbarium 197, 272
 Schwefelcalcium 202
 Schwefeldioxyd 103
 Schwefelharnstoff 272
 Schwefelige Säure 103
 Schwefeligsäure Salze 273
 Schwefelkalk 202
 Schwefelkalium 248
 Schwefelkohlenstoff 102
 Schwefelnatrium 262
 Schwefelsäure 272
 Schwefelselen 103
 Schwefeltrioxyd 103
 Schwefeltrioxydgleichgewicht 94
 Schwefelwasserstoff 102
 Schwerspat 273
 Selen 103, 273
 Sekundärreaktionen 78, 79, 86, 161
 Selenige Säure 103
 Selenwasserstoff 103
 SEMMENS, E. 50, 51
 Senegalgummi 237
 Sensibilisatoren 214, 273
 — optische 214
 SIEDENTOPF, K. 34
 Sikkative 273
 SILBER, P. 46, 130, 139
 Silber 114
 — salpetersaures 272
 Silberacid 98
 Silberbichromat 115
 Silberchlorat 115
 Silberchromat 115
 Silbercyanid 114
 Silberhalogenide 115
 Silberhalogenide, Zersetzung der festen 66
 Silberjodat 115
 Silbernitrat 115, 273
 Silbernitrit 115
 Silberoxyd 114
 Silberperbromat 115

- Silberperchlorat 115
 Silberphosphate 115
 Silberrhodanid 115
 Silberselenocyanid 115
 Silbersulfat 115
 Silbersulfid 114
 Silbersulfit 115
 Silberthiosulfat 115
 Silicium 111
 Siliciumchloroform 111
 Siliciumwasserstoff 111
 Silicone 163
 Siloxen 111, 163
 Solarin 274
 Solnhofener Kalkstein 255
 Spaltungen bei Belichtung 126
 Spektralphotometer, lichtelektrisches von
 R. POHL 36
 — nach LUMMER-BRODHUN 29
 Spektroskop mit beweglichem Fernrohr
 20
 Spektroskope mit konstanter Ablenkung
 21
 Stärke 274
 Stärkegummi 206, 275
 Stannobromid 111
 Stannoiodid 111
 STARK, J. 53, 68
 Stationäre Zustände in belichteten Sy-
 stemen 90
 Steindruckfarben 264
 STEINER, W. 11, 73, 74
 Steinkohlenbenzin 198
 Steinsalz, Lichtabsorptionen in 22
 Sterischer Faktor 52
 STERN, O. 68
 STEUBING, W. 102
 Stickoxyd 98
 Stickoxydul 98
 Stickstoff 98
 Stickstoffdioxyd 99
 Stickstoffpentoxyd 99
 Stickstoffwasserstoffsäure 98
 STOBBE, A. 44, 119, 124, 125
 Strahlung, sichtbare, relative Energie-
 verteilung im Gebiete der 9
 Strontiumbromid 275
 Strontiumchlorid 275
 Strontiumjodid 275
 STUCKARDT, K. 74, 95
 Stufenmethode 155
 Sublimat 268, 275
 SUIDA, H. 137
 Sulfate 275
 Sulfinol 213, 275
 Sulfid 275
 Sulfitlauge 275
 Sulfurylchlorid 82, 103
 Sylvin, Lichtabsorptionen in 22
 Syndetikon 275
 Talk 255, 276
 Tannin 234, 276
 Tantalbandlampe 10
 Tartrate 276
 Tartrazin 229, 276
 Tegoglykol 276
 Tellur 104
 Tellurkohlenstoff 104
 Tellursäure 104
 Tellurverbindungen 276
 Temperatur-Koeffizient photochemischer
 Reaktionen 83, 89, 92
 TEREIN 21
 Terpentin 276
 Terpentinöl 276
 Tetrabromfluoreszein 276
 Tetrachlorkohlenstoff 276
 Tetraiodfluoreszein 277
 Thallichlorid 112
 Thallium 112
 Thallochlorid 112
 Thallojodid 112
 Thermosäulen mit großer bestrahlter
 Fläche 38
 Thermosäule, lineare 36
 Thiazin 276
 Thiazolgelb 220
 Thiocarbamid 277
 Thiophen, Lichtabsorptionen in 29
 Thiosinamin 184, 277
 Thiosulfat 277
 THON, N. 89
 Thorium, salpetersaures 277
 Thoriumnitrat 277
 Thymol 277
 Titansulfat 277
 TÖPLERSche Schlierenmethode 79
 Toluidinblau 229, 277
 Toluyldiamin 206
 Tonerde, schwefelsaure 185
 Tonerdesalze 277
 TRAMM, H. 81
 Transmissionskoeffizient 3
 Traubenzucker 277
 TRAUTZ, M. 143, 144, 145, 147, 149, 150,
 151
 Tribolumineszenz 143
 Tricalciumamid 100
 Trinatriumcitrat 276
 Trinatriumphosphat 260, 278
 Trinitrophenol 278
 Tripel 278
 Trockenfirnisse 278
 TURNER 97
 Tusche 278

- Tusche, lithographische 255
 TYNDALL, E. P. T. 156

 UHLER, H. S. 22
 Ultrarotes Gebiet 6
 Umdruckfarbe 278
 Unterchlorige Säure 105
 Uran 109
 — salpetersaures 278
 Uranin 278
 Urannitrat 278
 Uranylacetat 109
 Uranylbromid 109
 Uranylchlorid 109
 Uranylfluorid 109
 Uranylnitrat 109
 Uranyloxalat 109
 Uranylsulfat 109
 Uviollampe 17

 Vakuumthermosäule 37
 Vanadiumoxalat 278
 Vaseline 278
 VERY 144
 Viskosimeter 250
 Viskosität 250
 Vitriolöl 279
 VOLMER, M. 68

 Wachs 279
 WALL, E. J. 22
 WALSH, W. F. 156
 WARBURG, E. 17, 40, 54, 62, 68, 70, 74, 92
 WARBURG, O. 41, 65
 Wasser 101, 279
 — Lichtabsorptionen in 29
 Wasserglas 280
 Wasserstoff 97
 — atomarer 97
 Wasserstoffentladungsrohr 11

 Wasserstoffsperoxyd 102, 280
 WASSILJEWA, A. 95
 WEIGERT, F. 45, 46, 49, 50, 66, 77, 78,
 79, 81, 85, 96
 Weingeist 194, 280
 Weinsäure 280
 Wellen, Wirkung stehender 42
 WIENER, O. 42, 43, 44, 46
 WIENSCHES Verschiebungsgesetz 6
 WILSON 119
 Wirkung, spezifische photochemische 54
 WISLICENUS 120
 Wismut 101
 Wismutoxychlorid 101
 Wismuttrichlorid 101
 Wismuttrioxyd 101
 Wolfram 109
 Wolframbogenlampen 8
 Wolframgasfüllungslampe 9
 Wolframvakuumlampe 9
 WOOD, R. W. 19, 22, 69
 WRATTEN & WAINWRIGHT 23

 Zaponlack 281
 ZAZZARONI 90
 Zeitlichtpulver 281
 ZENKER, W. 42, 46
 Zersetzungen bei Belichtung 126
 Zink 112, 281
 Zinkbromid 281
 Zinkchlorid 281
 Zinkelektroden 18
 Zinkjodid 282
 Zinkoxyd 112
 Zinkstaub 281
 Zinksulfid 112
 Zinn 111
 ZISCH, W. 150, 159
 ZOCHER, H. 49, 50, 163, 164
 Zuckerarten, alkoholische 129
 Zuckersäure 265

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie

Herausgegeben von

Dr. Alfred Hay, Wien

Das Handbuch soll über den heutigen Stand der wissenschaftlichen und angewandten Photographie in streng objektiver Art unterrichten. Durch weitgehende Unterteilung des Stoffes, durch Heranziehung führender Fachleute auf den Spezialgebieten, durch Beschaffung einwandfreien Tabellen- und Bildmaterials wurde eine zeitgemäße umfassende Darstellung der wissenschaftlichen und angewandten Photographie unter deutlicher Herausarbeitung alles Wesentlichen angestrebt.

Das Werk ist einerseits für den Fachmann und Wissenschaftler auf dem Gebiete der Photographie als selbständige Disziplin, andererseits aber auch für alle jene bestimmt, die sich der Photographie als Hilfsmittel bzw. Hilfswissenschaft bedienen.

Das Gesamtwerk wird 8 Bände umfassen und voraussichtlich bis 1930 vollständig vorliegen

Übersicht über das Gesamtwerk:

1. Band: Das photographische Objektiv

Bearbeitet von W. Merté, R. Richter, M. v. Rohr

Geschichte des photographischen Objektivs. Das photographische Objektiv

2. Band: Die photographische Kamera

Bearbeitet von K. Pritschow

Die photographische Kamera. Die Momentverschlüsse

3. Band: Photochemie und Photographische Chemikalienkunde

Bearbeitet von A. Coehn, G. Jung, J. Daimer

Photochemie. Photographische Chemikalienkunde

4. Band: Die Erzeugung und Prüfung der photographischen Materialien

Bearbeitet von M. Andresen, F. Formstecher, W. Heyne,

R. Jahr, H. Lux, A. Trumm

Die künstlichen Lichtquellen in der Photographie. — Das Magnesiumlicht als künstliche Lichtquelle in der Photographie. — Sensitometrie. — Die Fabrikation der praktischen Trockenplatten. — Die Herstellung photographischer Papiere. — Filmfabrikation

5. Band: Der photographische Negativ- und Positivprozeß und ihre theoretischen Grundlagen

Bearbeitet von W. Meidinger

Das latente Bild. Die Entwicklung. Verstärkung. Abschwächung. Tonung. Detail- und Helligkeitswiedergabe. Sensibilisierung. Die Chromatverfahren

6. Band: Wissenschaftliche Anwendungen der Photographie

Bearbeitet von L. E. W. van Albada, Ch. R. Davidson, F. P. Liesegang,

T. Péterfi

Stereophotographie. Astrophotographie. Die Bildprojektion. Mikrophotographie

7. Band: Photogrammetrie

Bearbeitet von R. Hegershoff

Terrestrische Photogrammetrie und Aerophotogrammetrie. Luftbildwesen

8. Band: Farbenphotographie

Bearbeitet von L. Grebe, A. Hübl, E. J. Wall†

Photographische Licht- und Farbenlehre. Spektrumphotographie. Die Praxis der Farbenphotographie.

Preis: RM 24,—, gebunden: RM 26,80.

9. Band: Die Photographie in der Reproduktionstechnik

Jeder Band ist einzeln käuflich

Photographische Korrespondenz

Zeitschrift für wissenschaftliche und angewandte
Photographie und die gesamte Reproduktionstechnik

Organ der Photographischen Gesellschaft und der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt (Bundesanstalt) in Wien

Schriftleitung:

Dr. h. c. Artur Hübl, Prof. Karl Albert, Prof. Karl Broum,
Dr. Alfred Hay, Kustos Eduard Kuchinka, Dr. Felix Wolf
Verantwortlicher Schriftleiter: Kustos Adolf Schwirtlich

Die Zeitschrift behandelt:

- Die gesamte wissenschaftliche Photographie**, Mikrophotographie, Photogrammetrie, Photographische Spektroskopie, Astrophotographie, Photographie im Dienste der Technik, Physik und der beschreibenden Naturwissenschaften.
- Die wissenschaftlichen Grundlagen der Photographie**, Photographische, Optik, Photochemie, Theorie des Negativ- und Positivprozesses, Photometrie, Sensitometrie, Spektralanalyse. Die Herstellung des Positiv- und Negativmaterials.
- Die Fortschritte der praktischen Photographie**, Negativ- und Positivverfahren, Kopiertechniken, Tonungen, Diapositivherstellung. Objektiv. Lichtquellen. Projektion.

Jedes Heft enthält, bei 32 Seiten Umfang, acht bis zehn Originalarbeiten, ferner Referate, Patentberichte, Industrie- und Geschäftsnachrichten, Berichte über Ausstellungen und Wettbewerbe und mehrere Kunstdruckbeilagen (zumeist in Licht- oder Tiefdruck).

Die Zeitschrift erscheint monatlich. Quartformat 19,5:26,5 cm. Preis 4,80 Reichsmark vierteljährlich.

Kostenlose Probehefte stehen auf Wunsch zur Verfügung.

Praktikum der Photographie für Mediziner

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter
Herausgegeben von Dr. Alfred Hay, Wien

Mit etwa 200 Textabbildungen. Etwa 30 Bogen. Erscheint im Herbst 1929.

Inhaltsübersicht:

Die optischen Grundlagen der Photographie. Von Dr. Alfred Hay, Wien. — Die Grundlagen der photographischen Negativ- und Positivverfahren. Von Dr. Josef Daimler, Wien. — Die Photographie in der Anthropologie. Von Dr. Michael Hesch, Wien. — Die Photographie in der Anatomie. Von Dr. Karl Goldhamer, Wien. — Die Photographie im Dienste der Histologie. Von Dr. Hans Petersen, Würzburg. — Die Photographie in der Dermatologie. Von Dr. Josef Thieme, München. — Die Photographie in der Augenheilkunde. Von Dr. Gustav Guist, Wien. — Die photographischen Registriermethoden in der Kreislaufdiagnostik. Von Dr. Anton Weber, Bad Nauheim. — Die Photographie in der Psychiatrie. Von Dr. Otto Kauders, Wien. — Mikrokinematographie. Von Dr. Ferdinand Scheminzky, Wien. — Mikrophotographische Schnell- und Serienaufnahmen. Von Adolf Cerny, Wien. — Medizinische Kinematographie. Von Dr. Ernst Degner, Berlin. — Die Verwendung des Lichtbildes in der gerichtlichen Medizin. Von Dr. Anton Werkgartner, Wien. — Die Röntgenphotographie. Von Dr. Gottfried Spiegler und Dr. Eduard Petertil, Wien. — Juristische Grundlagen der medizinischen Photographie. Von Dr. Paul Abel, Wien.

Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie für Mediziner und Biologen. Von Dr. med. **Leonor Michaelis**, a. o. Professor an der Universität Berlin. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 42 Abbildungen. VIII, 198 Seiten. 1926. RM 7,50

Die Maßanalyse. Von Dr. **I. M. Kolthoff**, o. Professor für analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis.

Erster Teil: **Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse.** Mit 20 Abbildungen. XII, 254 Seiten. 1927. RM 10,50; gebunden RM 11,70

Zweiter Teil: **Die Praxis der Maßanalyse.** Mit 18 Abbildungen. IX, 512 Seiten. 1928. RM 20,40; gebunden RM 21,60

Grundzüge der physikalischen Chemie in ihrer Beziehung zur Biologie. Von **S. G. Hedín**, Professor der medizinischen und physiologischen Chemie an der Universität Upsala. Zweite Auflage. VI, 189 Seiten. 1924. RM 7,50; gebunden RM 8,70

(Verlag von J. F. Bergmann, München)

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von Dr. **Walther A. Roth**, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, und Dr. **Karl Scheel**, Professor an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. Mit einem Bildnis. In zwei Bänden. XIX, 1695 Seiten. 1923. Gebunden RM 106,—

Erster Ergänzungsband nebst Generalregister. X, 919 Seiten. 1927. Gebunden RM 114,—

Fachausdrücke der physikalischen Chemie. Ein Wörterbuch. Von Dr. med. **Bruno Kisch**, a. o. Professor an der Universität Köln a. Rh. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. IV, 100 Seiten. 1923. RM 4,—

Leitfaden für Kinooperateure und Kinobesitzer. Von Dr. **Paul Schrott**, Regierungs-Oberbaurat, Honorar-dozent an der Technischen Hochschule in Wien. Sechste, umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit 144 Abbildungen im Text. VI, 175 Seiten. 1928. RM 6,60

Nebst einer klar geschriebenen Darstellung der elektrischen und optischen Grundbegriffe, welche jedem Kinooperateur geläufig sein müssen, finden wir hier eine sehr gute Beschreibung des modernen Kinoprojektors (Vorführungsapparates). Ohne sich in Details zu verlieren und irgendwelche Typen auf Kosten anderer hervorzuheben, schildert der Verfasser immer unter Herausarbeitung des Wesentlichen den neuzeitlichen Vorführungsapparat samt seinem Zubehör. Es sei noch bemerkt, daß dem modernen Bestreben Rechnung tragend, die Projektionsglühlampe (samt Hilfsspiegeln) gebührende Erwähnung findet. Ein Abschnitt „Störungen im kinematographischen Betrieb“, in welchem die häufigsten Störungsursachen kurz zusammengefaßt sind, und ein gutes Sachregister beschließen das Buch. (Photographische Korrespondenz, Bd. 64, Heft 8)

Praktische Optik. Von Dr. **Paul Schrott**, Regierungs-Oberbaurat, Honorar-dozent an der Technischen Hochschule in Wien. Mit 104 Abbildungen. Etwa 8 Bogen. Erscheint Herbst 1929

Verlag von Julius Springer in Berlin

Die Naturwissenschaften

Herausgegeben von
Arnold Berliner

Unter besonderer Mitwirkung von Hans Spemann in Freiburg i. Br.

**Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ
der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften**

Erscheint wöchentlich / Vierteljährlich RM 9,60, Einzelheft RM 1,—

*Mitgliedern der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft wird bei direktem Bezuge
von der Versandstelle des Verlages ein Vorzugspreis eingeräumt*

Die jetzt im 17. Jahrgang erscheinende Zeitschrift berichtet wöchentlich in Originalarbeiten, kurzen vorläufigen Mitteilungen und Referaten über das weite Gesamtgebiet der Naturwissenschaften, wobei die Verfasser sich in erster Linie nicht an ihre eigenen Fachgenossen, sondern an die auf den Nachbargebieten Tätigen wenden. Ziel der Zeitschrift ist es, jedem Naturwissenschaftler fortlaufend Einblick in Forschung und Fortschritte sowohl der exakten wie der beschreibenden, der reinen wie der angewandten Naturwissenschaften zu geben

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften“

*Die Bezieher der „Naturwissenschaften“ erhalten die „Ergebnisse“ zu einem um 10%
ermäßigten Vorzugspreis*

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Band: Mit 35 Abbildungen. IV, 403 Seiten. 1922. | Gebunden RM 14,— |
| 2. Band: Mit 38 Abbildungen. IV, 252 Seiten. 1923. | RM 8,40; geb. RM 9,63 |
| 3. Band: Mit 100 Abbildungen. IV, 404 Seiten. 1924. | RM 18,—; geb. RM 19,20 |
| 4. Band: Mit 62 Abbildungen und 1 Tafel. III, 242 Seiten. 1925. | RM 15,—; geb. RM 16,50 |
| 5. Band: Mit 103 Abbildungen. III, 329 Seiten. 1926. | RM 21,—; geb. RM 22,50 |
| 6. Band: Mit 85 Abbildungen. III, 378 Seiten. 1927. | RM 24,—; geb. RM 25,50 |
| 7. Band: Mit 83 Abbildungen. III, 437 Seiten. 1928. | RM 28,60; geb. RM 29,80 |

In den einzelnen Bänden wurden u. a. folgende Arbeiten veröffentlicht:

Photochemie. Von Professor Dr. M. Bodenstein, Hannover. (Aus Band I.)

Das photographische Meßverfahren. 2 Teile. Von P. Seliger, Berlin.
(Aus Band V und VI.)