FORTSCHRITTE
DER
CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

F. G. FISCHER WÜRZBURG
H. W. KOHLSCHÜTTER DARMSTADT
KL. SCHÄFER HEIDELBERG

SCHRIFTLEITUNG:

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

2. BAND, 3. HEFT

MIT 54 TEXTABBILDUNGEN

BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG
1952

Fortschr. chem. Forsch.

Preis DM 28.60

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung"

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Hauptgesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Hauptrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

Anschriften:

Prof. Dr. F. G. Fischer, (13a) Würzburg, Röntgenring 11 (Organische Chemie und Biochemie).

Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, (16) Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der T. H. (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, (17a) Heidelberg, Plöck 55 (Physikalische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupp, (17a) Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag

Heidelberg
Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin W 35
Reichpietschufer 20
Fernsprecher 24 92 51

Vertriebsvertretung des Verlages im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London, W.C.2

2. Band **Inhaltsverzeichnis.** 3. Heft

Seite

WOLFF, HANS, Das latente photographische Bild. Seine Entstehung im Lichte der neueren Forschung. Mit 37 Textabbildungen 375

GOEHRING, MARGOT, Die Chemie der Polythionsäuren. Mit 6 Textabbildungen . . . 444

NAST, REINHARD, und TIBOR V. KRAKKAY, Chemie und Aktinidentheorie der Transurane. Mit 2 Textabbildungen 484

STOLL, ARTHUR, und ERWIN WIEDEMANN, Chlorophyll. Mit 9 Textabbildungen . 538

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 2, S. 375—443 (1952).

Das latente photographische Bild.

Seine Entstehung im Lichte der neueren Forschung.

Von

HANS WOLFF.

Mit 37 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung: Problemstellung 375
II. Hauptteil 376
A. Die photographische Schicht 376
1. Struktur 376
2. Spektrale Empfindlichkeit 378
B. Methoden zur Untersuchung des latenten Bildes 379
C. Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes 380
1. Die klassische Silberkeimtheorie 380
2. Modellversuche an Silber- und Alkalihalogenideinkrystallen . . . 384
3. Energetische Betrachtungen zur Silberkeimtheorie 389
4. Die GURNEY-MOTTSche Theorie 390
5. Ausbau des von der GURNEY-MOTTschen Theorie entworfenen Bildes 395
6. Photographische Einzelerscheinungen 405
a) Temperatureffekt 405
b) SCHWARZSCHILD-Effekt (Versagen der Reziprozitätsregel) . . 408
c) Intermittenzeffekt 415
d) HERSCHEL- und DEBOT-Effekt 416
e) WEINLAND-Effekt 420
f) CLAYDEN-Effekt 420
g) SABATTIER-Effekt 420
h) ALBERT-Effekt 423
i) Solarisation 423
j) Sensibilisation 425
7. Das latente Bild von Thalliumbromidemulsionen 427
8. Das latente Bild lichtempfindlicher Gläser 429
9. Das latente Bild von Röntgenstrahlen 430
10. Neuere Vorstellungen über die Entstehung des latenten photographischen Bildes 430
a) Theorie von HUGGINS 430
b) Theorie von ANASTASEWITSCH und FRENKEL 431
c) Theorie von MITCHELL, sowie STASIW und TELTOW 431
III. Schluß: Die Entwicklung 435
Literatur 438

I. Einleitung: Problemstellung.

In der Photographie wird unter dem „latenten Bild" jene während der Belichtung in der photographischen Schicht eintretende Veränderung

verstanden, die, zunächst dem Auge verborgen, noch der Entwicklung bedarf, um sichtbar zu werden. Die folgenden Ausführungen sollen über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens vom latenten Bild einen orientierenden Überblick vermitteln, unter besonderer Berücksichtigung des Fortschritts in den letzten 10 bis 15 Jahren. Nach kurzer Charakterisierung der photographischen Schicht — als des Bildungsorts des latenten Bildes — und der zu dessen Untersuchung hauptsächlich angewandten Methoden werden die Ergebnisse der klassischen Silberkeimtheorie zusammengefaßt; darauf aufbauend wird eine Beschreibung vom Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes gegeben, die sich im wesentlichen an die herrschenden Theorien anschließt, aber auch abweichende Anschauungen zu Worte kommen läßt.

II. Hauptteil.

A. Die photographische Schicht.

1. Struktur.

Die photographische Schicht besteht aus einer auf Glas, Film oder Papier aufgetragenen Halogensilberemulsion, die gewöhnlich noch gewisse Zusätze enthält; von diesen sind insbesondere an der Oberfläche des Halogensilbers adsorbierte Farbstoffe zur Sensibilisierung für den langwelligen Bereich des Lichts zu nennen. Die hochempfindlichen Schichten enthalten Bromsilber, das mit kleinen Mengen Jodsilber versetzt zu sein pflegt; weniger empfindliche Schichten, wie sie meist für photographische Papiere verwendet werden, enthalten neben Bromnoch Chlorsilber; die verhältnismäßig unempfindlichen Schichten der bis zur sichtbaren Schwärzung zu belichtenden Tageslichtpapiere bestehen schließlich aus reinem Chlorsilber (neben löslichen Silbersalzen zur Bindung des freiwerdenden Halogens). Im Vordergrund der folgenden Betrachtungen stehen die Emulsionen auf Bromsilberbasis.

Bromsilber, das lichtempfindliche Element der photographischen Schicht, krystallisiert in einem Gitter vom NaCl-Typ. Es findet sich in der photographischen Emulsion in Form dreieckiger, hexagonaler und auch nadelförmiger Krystalle, deren Größe zwischen einigen zehntel μ bei mäßig und mehreren μ bei hochempfindlichem Aufnahmematerial schwankt. In der ausgestrichenen Emulsion sind die Körner im allgemeinen vielschichtig, mit ihren Projektionen sich teilweise überlappend, angeordnet. Auf den Quadratzentimeter entfallen etwa 10^9 bis 10^{12} der Krystallite.

Träger der lichtempfindlichen Substanz ist Gelatine, ein hochmolekularer Eiweißkörper nicht einheitlicher Zusammensetzung mit Glutin als Grundsubstanz. Der photographische Charakter der Gelatine

(AMMANN-BRASS 1948 und 1951) wird jedoch nicht durch den mengenmäßig am stärksten vertretenen Stoff, sondern durch gewisse nur spurenhaft vorhandene Verbindungen bestimmt. Diese lassen sich in „Reifungskörper", „Reifungshemmungskörper" und „gradationsgebende desensibilisierende Substanzen" einteilen. Als Reifungskörper werden Verbindungen mit labilem Schwefel — Thiocarbamide und Thiosulfate — zusammengefaßt. Hauptvertreter der Reifungshemmungskörper ist Cystin. Die gradationsgebenden desensibilisierenden Substanzen sind noch wenig erforscht. Die Bedeutung aller dieser Stoffe liegt in ihrer Einflußnahme auf die Eigenschaften — insbesondere Lichtempfindlichkeit, Körnigkeit und Gradation (s. S. 380) — der photographischen Schicht. Auf eine Betrachtung der Reifungshemmungskörper und der gradationsgebenden desensibilisierenden Substanzen kann bei den vorliegenden Ausführungen verzichtet werden. Die Einflußnahme der Reifungskörper ergibt sich aus einer Betrachtung der Emulsionsbereitung.

Die Herstellung der Emulsion durch Ausfällen gelatinehaltiger Halogensalzlösungen mit Silbernitrat und definierte Nachbehandlung des Niederschlags stellt eine eigene Technik dar. Bei dieser kommt es besonders auf die kunstgerechte Leitung einer als „Reifung" bezeichneten Wärmebehandlung an.

Rein zeitlich unterscheidet man eine „erste Reifung", die vor dem Waschen, und eine „Nachreifung", die nach dem Waschen der Emulsion stattfindet.

Nach den ablaufenden Vorgängen werden eine „physikalische" und eine „chemische" Reifung unterschieden. Von den nicht streng voneinander zu trennenden Vorgängen findet die physikalische vornehmlich während der ersten Reifung, die chemische Reifung hauptsächlich während der Nachreifung statt.

Durch die physikalische Reifung erlangen die Bromsilberkörner ihre endgültige Gestalt und Größe. Es hängt dabei von den Bedingungen ab, ob eine „OSTWALD-Reifung", d.h. Wachstum der größeren auf Kosten der in Lösung gehenden kleineren Teilchen, oder eine „Berührungskrystallisation", d.h. Ausbildung größerer durch Coagulation kleinerer Teilchen vorherrscht.

Durch die chemische Reifung erleidet das Korn ohne wahrnehmbare Änderung seiner Gestalt gewisse Strukturänderungen, welche für die Lichtempfindlichkeit der Emulsion ausschlaggebend sind.

Nach auf SHEPPARD, FRANKLIN und LOVELAND (1925) zurückgehenden Vorstellungen entstehen während der chemischen Reifung durch Einwirkung der Reifungskörper auf AgBr kleine Mengen von Silbersulfid und metallischem Silber, „Reifkörper" genannt. Diesen sowie den vornehmlich von ihnen im Krystallgitter erzeugten Störstellen — gemeinsam als „Sensibilitätszentren" bezeichnet — kommt nach den geltenden

Theorien die Eigenschaft zu, die photochemischen Reaktionsprodukte bei der Entstehung des latenten Bildes zu stabilisieren. Hiervon ist weiter unten zu berichten.

Neuere Beobachtungen werden dahin gedeutet, daß die Sensibilitätszentren bereits am Ende der physikalischen Reifung angelegt sind und während der chemischen Reifung lediglich aktiviert werden. Hierher gehört unter anderem der Befund, daß die am Ende der physikalischen Reifung beobachtbare Empfindlichkeit im Laufe der chemischen Reifung bei unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Emulsionen stets die gleiche prozentuale Steigerung erfährt. Es wird daher im Hinblick auf die später zu erörternde moderne Theorie des latenten Bildes (s. S. 431) vorgeschlagen, das Wesen der chemischen Reifung in einer Bildung von Aggregaten aus Zwischengittersilberionen und Elektronen bzw. einer Erhöhung der Anzahl und Beweglichkeit von Gitterfehlstellen FRENKELscher oder SCHOTTKYscher Art (s. S. 432) zu sehen (HAUTOT und SAUVENIER 1951).

Aus der Teilnahme der Gelatine an der Bildung jener Strukturänderungen, welche die Lichtempfindlichkeit der photographischen Schicht bestimmen, geht hervor, daß die Wahl der zur Emulsionsherstellung benutzten Gelatine bei der mangelnden Einheitlichkeit ihrer Zusammensetzung für die Empfindlichkeit einer Emulsion nicht ohne Bedeutung ist. Es gelang jedoch neuerdings, von den üblichen Fällungsmethoden abweichend, sehr lichtempfindliche Emulsionen dadurch zu gewinnen, daß eine Bromsilberschmelze im Gasstrom zerstäubt und das gebildete Pulver sowie definierte Zusätze — insbesondere wiederum Ag_2S — in von Reifungskörpern freier, sog. „inerter" Gelatine aufgenommen wurden (STASIW und TELTOW 1948).

2. Spektrale Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen — meßbar durch die auf 1 cm^2 aufzustrahlende Energie, um eine definierte photographische Wirkung zu erzielen — geht in den verschiedenen Spektralbereichen der Absorption von AgBr nicht parallel.

Die an Einkrystallen gemessenen Absorptionsbanden der Silberhalogenide haben ihr Maximum im ultravioletten Gebiet. Sie unterscheiden sich von den Banden der übrigen Ionenkrystalle durch ihren langsamen Abfall und die wenig scharfe Begrenzung ihres langwelligen Endes, das für Bromsilber bei 490 $m\mu$ liegt.

Demgegenüber fällt die Empfindlichkeit der photographischen Schicht nach kurzen Wellen dadurch ab, daß Gelatine eine mit abnehmender Wellenlänge zunehmende Eigenabsorption aufweist, die bei 200 $m\mu$ praktisch vollständig ist.

Nach langen Wellen erstreckt sich die Empfindlichkeit der durch Farbstoffe sensibilisierten Emulsionen bei geeigneter Wahl derselben noch über den sichtbaren Bereich hinaus.

Die langwellige Abnahme der Empfindlichkeit nicht sensibilisierter Emulsionen geht in erster Näherung dem Abfall der Absorption von AgBr parallel.

Ein bei genauerer Analyse in der Gegend von 490 mμ beobachtbarer Knick der Empfindlichkeitskurve ist aus dem Verlauf der Absorption von AgBr nicht mehr erklärbar. Die zu einer Verlangsamung der Empfindlichkeitsabnahme führende Richtungsänderung weist darauf hin, daß sich der Eigenabsorption von AgBr eine Störstellenabsorption überlagert (EGGERT und BILTZ 1939; EGGERT und KLEINSCHROD 1939 und 1941; ARENS, EGGERT und KLEINSCHROD 1943; BILTZ 1951). Ursache der Störstellenabsorption sind gewisse „Verunreinigungen" des Korns, insbesondere während der Reifung gebildetes Ag_2S (STASIW und TELTOW 1941). Die Bedeutung der Störstellen für die Entstehung des latenten Bildes macht sie — wie bereits angedeutet — zu einem wichtigen Gegenstand der folgenden Ausführungen.

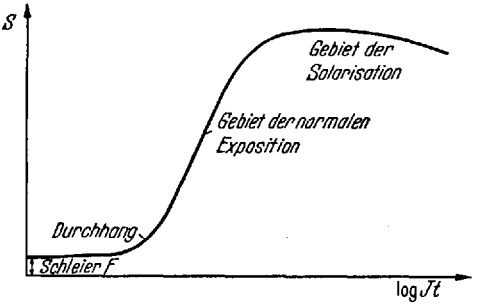


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Schwärzungskurve. S Schwärzung; Jt Lichtmenge (J Strahlungsintensität; t Belichtungszeit).

B. Methoden zur Untersuchung des latenten Bildes.

Die geringe Masse des latenten Bildes bewirkt, daß dieses mit normalen analytischen Methoden nicht zu erfassen ist. Zu seiner Ergründung werden daher besonders zwei Methoden angewandt:

1. Die Extrapolation von den analytisch faßbaren Verhältnissen stärker belichteter photographischer Schichten — oder Modelle derselben — auf die nicht mehr direkt faßbaren Verhältnisse bei der Entstehung des latenten Bildes.

2. Der Schluß von der entwickelten Schwärzung auf das dieser zugrunde liegende latente Bild.

Die Schwärzung S, auch optische Dichte oder schlechthin Dichte D genannt, ist für die entwickelte und fixierte Schicht durch $\log \frac{J_0}{J}$ definiert, wenn J_0 die ein- und J die durchfallende Intensität bezeichnet.

Auftragen der Schwärzung S gegen den dekadischen Logarithmus des Produkts aus Strahlungsintensität J und Belichtungsdauer t liefert

die für eine gegebene photographische Schicht charakteristische Schwärzungskurve (Abb. 1). Diese beginnt mit einem endlichen Schwärzungswert, der dem „Schleier" F der unbelichtet entwickelten Aufnahme entspricht, steigt dann gewöhnlich nach Passieren eines Durchhangs im „Gebiet der normalen Exposition" linear an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums im „Gebiet der Solarisation" trotz zunehmender Belichtung ab, wobei unter Umständen ein nochmaliges Ansteigen, eine sog. „zweite Umkehr" beobachtet wird. Die Steilheit dieser Kurve wird als Gradation bezeichnet.

Da ein einzelnes Korn gewöhnlich ganz oder gar nicht entwickelt wird, ist die jeweilige Schwärzung bei Bezug auf das Schwärzungsmaximum, bei dem alle Körner reduziert sind, in etwa auch ein Maß für den Bruchteil der entwickelten Körner.

Beide Schlußweisen — sowohl die Extrapolation als auch die Beurteilung nach der photographischen Wirkung — sind nicht eindeutig; denn einerseits ist nicht ohne weiteres sicher, daß bei lichtschwächeren bzw. lichtstärkeren Verhältnissen analoge Zustände herrschen; andererseits könnte die entwickelte Schwärzung von besonderen Umständen wie beispielsweise einer unterschiedlichen Dispersität des latenten Bildes abhängen. Kritische Anwendung beider Schlußweisen hat jedoch zur Aufklärung der Entstehung des latenten Bildes wesentlich beigetragen.

C. Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes.

1. Die klassische Silberkeimtheorie.

a) Um die Berechtigung, die Entstehung des latenten Bildes und der verschiedenen photographischen Einzelerscheinungen zu erklären, stritten sich vor 15 Jahren in erster Linie:

Die SCHWARZsche Oberflächenentladungstheorie (SCHWARZ 1933). Sie sah die entscheidende Wirkung des Lichts in der Durchbrechung einer das einzelne Bromsilberkorn vor dem Entwickler schützenden Ionenhülle.

Die WEIGERTsche Micellartheorie (WEIGERT 1934). Nach ihr sollte die Lichtabsorption an einer von den verschiedenen Bestandteilen der photographischen Schicht gebildeten Einheit, der „Micelle" erfolgen.

Die Silberkeimtheorie. Auf diese wird hier allein eingegangen, da sich aus ihr die gegenwärtigen Anschauungen entwickelt haben:

Die Silberkeimtheorie (vgl. EGGERT 1930[1], ARENS und LUFT 1935[1]) besagte ursprünglich nur, daß das Bromsilber der photographischen Schicht vom Licht gespalten wird und das hierbei gebildete Silber als Keim für die bei der Entwicklung erfolgende Reduktion des AgBr wirkt.

[1] Mit ausführlichem Literaturverzeichnis.

b) Die Vorstellung, das latente Bild als eine Abscheidung metallischen Silbers anzusehen, wurde nahegelegt durch:

α) Die Extrapolation des bei Belichtung von Halogensilber bis zur sichtbaren Schwärzung erhaltenen Befundes — wegen seines Auftretens bei den mit Tageslicht arbeitenden „Auskopierpapieren" auch „Auskopiereffekt" genannt — auf die um mehrere Zehnerpotenzen lichtschwächeren Verhältnisse normaler photographischer Aufnahmen.

β) Die — wenn auch unvollkommene — Gleichheit von Reaktionen des latenten Bildes mit denen metallischen Silbers, vor allem die Zerstörbarkeit des latenten Bildes durch starke Oxydationsmittel wie Chromsäure oder freies Halogen,

γ) und schließlich die Möglichkeit der „physikalischen Entwicklung", d.h. einer Behandlung, bei der die Aufnahme zuerst fixiert und dann erst durch Abscheidung eines Metalls aus reduzierender Metallsalzlösung entwickelt wird.

c) Die Vorstellungen der Silberkeimtheorie präzisierten FAJANS (1921), EGGERT und NODDACK (1921) sowie SHEPPARD und TRIVELLI (1921) durch Anwendung der Quantentheorie.

Sie machten die Annahme, daß beim Belichten durch Aufnahme eines Quants genügender Energie ein Elektron von einem Bromion losgelöst und auf ein Silberion übertragen wird. Der Übergang — in Analogie zu dem „äußeren Photoeffekt" der Metalle bei Ionenkrystallen als „innerer Photoeffekt" bezeichnet — läßt sich durch

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + \Theta$$

$$Ag^+ + \Theta \rightarrow Ag$$

formulieren.

Eine starke Stütze dieser Auffassung wurden an photographischen Emulsionen angestellte Messungen der durch

$$\varphi = \frac{\text{Anzahl abgeschiedener Ag-Atome}}{\text{Anzahl absorbierter Lichtquanten}}$$

definierten Quantenausbeute. EGGERT und NODDACK (1923) fanden für φ Werte von der Größenordnung 1. Dieses Ergebnis bewies die Parallelität zwischen Lichtabsorption und Silberabscheidung, bzw. — im Hinblick auf den Quantenäquivalenzsatz, nach dem die Anzahl absorbierter Lichtquanten und freigemachter Elektronen gleich ist — die Parallelität zwischen Elektronenbildung und Silberabscheidung.

Es kam bei den Untersuchungen nur auf die Größenordnung der Quantenausbeute an, da mit anhaltender Belichtung eine zunehmende Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte — Regression genannt — erfolgt.

Die Übertragung des gewonnenen Ergebnisses auf das latente Bild stellte wiederum eine Extrapolation von den Verhältnissen im Bereich der analytischen Nachweisbarkeit metallischen Silbers dar.

Von der mehrfachen Bestätigung, die diese wichtigen Messungen erfuhren, seien aus neuerer Zeit von MEIDINGER (1949) mit verfeinerten Meßmethoden (und erweiterter Fragestellung) vorgenommene Quantenausbeutebestimmungen erwähnt. Auch bei diesen wurden bei 10^3- bis 10^4mal größerer Belichtung gewonnene Ergebnisse auf die lichtschwächeren Verhältnisse des latenten Bildes übertragen. Die Zulässigkeit der Extrapolation folgte aus der Unabhängigkeit der Schwärzungskurve von einem Gehalt der photographischen Schicht an zugesetzten Acceptoren, worunter die Regression verhindernde Substanzen wie Nitrit zu verstehen sind. Diese Unabhängigkeit erwies, daß für die äußerst geringen chemischen Umsätze bei der Entstehung des latenten Bildes von vornherein genügend Acceptorsubstanz vorhanden ist, um in den ohne Acceptorzusatz hergestellten Schichten die gleiche Ausbeute wie in den Schichten mit Zusatz zu gewährleisten.

d) Die Erklärung des weiteren Schicksals der Ag-Atome hatte zu berücksichtigen:

α) Die Zusammensetzung des latenten Bildes aus einzelnen Silber*aggregaten*:

Die Entwicklung setzt — mikroskopisch betrachtet — nicht gleichmäßig über das ganze Korn verteilt ein, sondern nimmt von Zentren, die bei normaler Belichtung in einem entwicklungsfähigen Korn nur vereinzelt vorkommen, den Entwicklungskeimen, ihren Ausgang. Diese machen das latente Bild aus. Sie sind — im Hinblick auf dessen chemische Natur — als Silberaggregate anzusprechen.

Die Auffassung des latenten Bildes als einer an einzelnen Stellen des Korns lokalisierten Silberabscheidung legten auch die in stärker belichteten Körnern unter dem Mikroskop beobachtbaren „schwarzen Punkte" sowie — in neuerer Zeit — ähnliche Befunde von Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop (HALL und SCHOEN 1941) nahe.

β) Die Steigerung der Lichtempfindlichkeit einer Emulsion durch die Anwesenheit gewisser „Verunreinigungen" des Korns:

Erst die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen, als deren wichtigste SHEPPARD, TRIVELLI und LOVELAND (1925) — wie erwähnt — während der Reifung gebildetes Ag_2S erwiesen, bedingt hohe Lichtempfindlichkeit der Emulsion. Es lag nahe zu folgern, daß diese Verunreinigungen bzw. von ihnen geschaffene Störstellen die Bildung von Entwicklungskeimen begünstigen.

Die beiden Sachverhalte verknüpfte die Coagulationstheorie des latenten Bildes. Sie besagte: Die Silberatome flocken zu Gebilden aus mehreren Atomen zusammen, sich hierbei der Reifkörper bzw. der von

ihnen geschaffenen Störstellen als Kondensationszentren für die Bildung von Entwicklungskeimen bedienend. Über die Einzelheiten des diesem Vorgang zugrunde liegenden Mechanismus bestand jedoch Unklarheit.

e) Um den Verbleib der Halogenatome zu erklären, wurde angenommen, daß diese, soweit sie nicht mit freigemachten Elektronen oder Silber rekombinieren, aus dem Krystall entweichen und an Gelatine oder in dieser enthaltenem Wasser gebunden werden. Hierzu boten Versuche bei allerdings wiederum über die Exposition normaler photographischer Aufnahmen hinausgehenden Belichtungen Veranlassung: Bestrahlung von Halogensilberemulsionen ließ die während der Exposition im Korn gebildeten Halogenatome hernach in der Gelatine in einer dem entstandenen Silber vergleichbaren Menge nachweisen. Belichtung des Systems Halogensilber—Wasser ergab die Halogenatome sekundär als Halogenionen der wäßrigen Lösung oder freies Halogen (MUTTER 1928, FELDMANN 1928, WOLFF 1949).

f) Die Lokalisation der Reifkörper an der Kornoberfläche kennzeichnete diese als den bevorzugten Sitz des latenten Bildes. Bereits vor der Jahrhundertwende von KÖGELMANN angestellte Beobachtungen taten jedoch dessen Existenz auch im Korninnern dar.

g) Es erwies sich, daß ein Lichtquant, d.h. ein Ag-Atom, unter Umständen genügt, um ein Korn entwickelbar zu machen, daß aber Absorption von mehreren hundert Quanten noch nicht alle Körner entwickelbar macht (MEIDINGER 1925). Die Erklärung ging davon aus, daß das Verhältnis von an der Oberfläche und im Innern des Korns abgeschiedenem Silber etwa 1:300 beträgt und nur das oberflächliche Silber bei der Entwicklung voll aktiv ist.

h) EGGERT faßte 1926 seine Vorstellungen über die Entstehung des latenten Bildes dahin zusammen, daß die vom Licht freigemachten Elektronen innerhalb des Bromsilberkorns eine gewisse Wegstrecke zurücklegen und in der Nachbarschaft von bereits vorhandenen Silberatomen Silberionen entladen, wobei an die Möglichkeit gedacht wurde, daß die Silberionen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes im Sinne der TUBANDTschen Leitfähigkeitsversuche ebenfalls durch den Krystall wandern. Damit kam er den später von GURNEY und MOTT strenger begründeten Auffassungen bereits sehr nahe. Die Zeit war jedoch noch nicht reif, diese Vorstellung zur Deutung photographischer Einzelerscheinungen auszuwerten. Waren doch die Voraussetzungen für eine exakte Formulierung dieser Erkenntnis, die wellenmechanische Theorie der Elektronenleitung in Ionenkrystallen sowie die Lehre von den Fehlordnungserscheinungen fester Elektrolyte zu jener Zeit noch nicht entwickelt.

Die weitere Entwicklung beeinflußten Arbeiten von POHL und Mitarbeitern, die isolierte Krystalle von Silber- und Alkalihalogeniden als Modelle der photographischen Vorgänge in ihrem Verhalten gegen Licht prüften.

2. Modellversuche an Silber- und Alkalihalogenideinkrystallen.

a) POHL und Mitarbeiter (POHL 1938[1]) untersuchten die Silberhalogenide im Rahmen umfassender Arbeiten über die Wechselwirkung zwischen Licht und Ionenkrystallen:

α) Absorptionsmessungen an AgBr-Einkrystallen ergaben:

Im Verlauf der Bestrahlung tritt neben der Absorptionsbande reinen Bromsilbers eine neue Bande auf, die durch ein Maximum bei 690 mμ charakterisiert wird (Abb. 2). Diese ist dem Photosilber zuzuschreiben, das — wie aus dem erwähnten Auftreten „schwarzer Punkte" unter dem Mikroskop hervorgeht — in coagulierter Form vorliegt und daher auch als Silberkolloid bezeichnet wird.

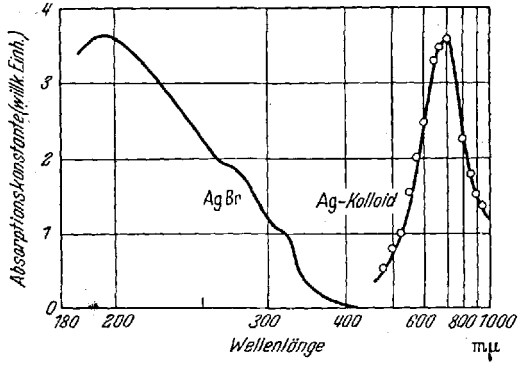


Abb. 2. Absorptionsspektrum von AgBr nach Einstrahlen innerhalb der Eigenabsorption von AgBr. Links: Eigenabsorption von AgBr. Rechts: Absorption des Ag-Kolloids, d.h. des latenten Bildes (Maßstab 10^6mal größer als links).

Die neuauftretende Bande kann bei photographischen Aufnahmen lediglich deshalb nicht an einer Verfärbung erkannt werden, weil die Schichtdicke handelsüblicher Emulsionen, auf Bromsilber bezogen, hierfür zu klein ist. Krystalle von 2 bis 3 μ Dicke, die der photographischen Schicht bezüglich des Halogensilbergehalts entsprechen, erlauben ebenfalls nicht, eine Abscheidung im Verhältnis $1:10^7$ AgBr — wie sie für photographische Aufnahmen bei der Quantenausbeute 1 zu erwarten wäre — optisch nachzuweisen. Aber auch unter den Konzentrationsverhältnissen des latenten Bildes ist die Bande an einer Verfärbung erkennbar, wenn genügend dicke Schichten — d.h. Krystalle von mindestens 2 mm Dicke — gleichmäßig durchstrahlt werden.

Die dem latenten Bild zukommende Absorptionsbande läßt sich durch Einstrahlen von Licht innerhalb ihres Absorptionsbereichs ausbleichen.

β) Untersuchungen über die lichtelektrische Leitfähigkeit der Silberhalogenide erfolgten durch Belichten von Einkrystallen, die sich zwischen zwei Elektroden befanden, an denen eine Spannung mit im Stromkreis geschalteten Elektrometer lag. Im allgemeinen wurde nicht die ganze Länge des Krystalls bestrahlt, sondern es wurde eine „Lichtsonde"

[1] Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten von POHL und Mitarbeitern bis 1938. Das vollständige Literaturverzeichnis am Ende dieses Berichts erlaubt, im vorliegenden Kapitel die Literaturbelege für den genannten Zeitabschnitt einzuschränken.

verwendet, d.h. das Licht fiel nur in eine möglichst dünne senkrecht zur Feldrichtung orientierte Krystallschicht (Abb. 3).

Treten bei Belichtung im derart eingespannten Krystall freibewegliche Elektronen auf, so findet ein Stromtransport statt. Das Elektrometer lädt sich auf. Es besteht „lichtelektrische Leitfähigkeit". Die isolierte Betrachtung der Elektronenleitung setzt Temperaturen voraus, bei denen die Ionenbewegung eingefroren ist.

Die beschriebene Anordnung erlaubt quantitative Rückschlüsse auf das Verhalten der freigemachten Elektronen:

Im einfachsten Fall — bei gleichmäßiger Bestrahlung des Krystalls — besteht zwischen der dem Elektrometer zugeführten Elektrizitätsmenge Q, der Anzahl N freibeweglicher Elektronen, deren Ladung ε, deren mittlerer Weglänge w in Richtung auf die Anode und dem Elektrodenabstand l ersichtlich die Beziehung

$$Q = N\,\varepsilon\,\frac{w}{l}. \tag{1}$$

Hieraus folgt für den Fall der Lichtsonde im „Sättigungsgebiet" — wenn die angelegte Spannung so groß ist, daß alle freigemachten Elektronen zur Anode gelangen —

$$Q = N\,\varepsilon\,\frac{a}{l}, \tag{2}$$

wobei a den Abstand Anode—Lichtsonde bezeichnet.

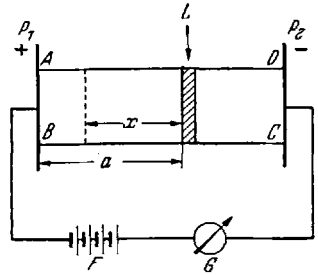


Abb. 3. Versuchsanordnung zur Messung der lichtelektrischen Leitfähigkeit mit einer Lichtsonde. $ABCD$ Einkrystall; P_1 und P_2 Elektroden; E Spannung; G Galvanometer; L Lichtsonde.

Außerhalb des Sättigungsgebiets klingt die Zahl der im Bereich der Lichtsonde erzeugten Elektronen nach

$$N_x = N_0\,e^{-\frac{x}{w}} \tag{3}$$

ab, wenn N_x die Anzahl der Photoelektronen bedeutet, die von der erzeugten Anzahl N_0 noch bis in die differentielle Schicht im Abstande x von der Lichtsonde gelangt.

Wird dann über die mit der Verschiebung dx von N_x Elektronen verbundene differentielle Aufladung

$$dQ = N_x\,\varepsilon\,\frac{dx}{l} = N_0\,\varepsilon\,e^{-\frac{x}{w}}\,\varepsilon\,\frac{dx}{l} \tag{4}$$

von $x = 0$ bis $x = a$ integriert, so ergibt sich für die Elektrometeraufladung außerhalb des Sättigungsgebietes

$$Q = \frac{N_0\,\varepsilon\,\omega}{l}\left(1 - e^{-\frac{a}{w}}\right). \tag{5}$$

Die mit dieser Methode bei Silberhalogeniden erzielten Ergebnisse (Hecht 1932, Lehfeldt 1935) lassen sich zusammenfassen:

1. Bei Belichtung von Silberhalogeniden werden Elektronen frei, die im Krystallinnern über den Gitterabstand hinausgehende Wege

zurücklegen; denn das Auftreten eines primären Photostromes ist daran gebunden, daß das vom Bromion losgelöste Elektron nicht vom nächstbenachbarten Silberion aufgenommen wird. Dem entspricht (vgl. 2) eine Abscheidung des Silbers nicht in atomarer Verteilung, sondern in coagulierter Form, wie aus dem bereits mehrfach erwähnten Auftreten „schwarzer Punkte" in belichteten AgBr-Körnern folgt.

2. Die von den Elektronen im Mittel zurückgelegten Schubwege hängen außer von der angelegten Feldstärke von der Anwesenheit metallischen Silbers ab. Einbettung grobdisperser Silberteilchen, wie sie während der Belichtung bei Zimmertemperatur entstehen, verkürzt die Wege. Offensichtlich wirken solche Partikel als Elektronenfänger.

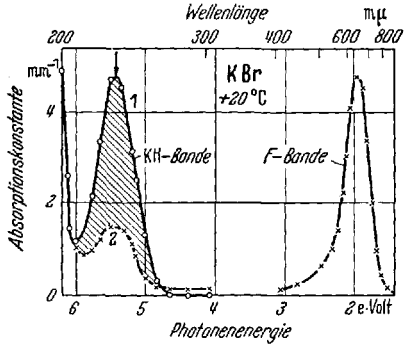


Abb. 4. Aufbau von F-Zentren und Abbau von KH durch Einstrahlen in die KH-Bande von KBr. *1* KH-Bande vor dem Aufbau der F-Bande; *2* KH-Bande nach dem Aufbau der F-Bande.

3. Die Elektronenausbeute, definiert durch das Verhältnis freigemachter Elektronen und absorbierter Lichtquanten, bestimmbar durch Vergleich der Photoströme des Einkrystalls und einer geeichten Photozelle unter gleichen Verhältnissen, ist — im Einklag mit den berichteten Quantenausbeutemessungen — von der Größenordnung 1.

b) Die Untersuchungen an Alkalihalogeniden waren für die Klärung der Entstehung des latenten Bildes kaum weniger bedeutungsvoll als die Beobachtungen an Silberhalogeniden. Sie seien daher kurz zusammengefaßt (POHL 1938, MOTT und GURNEY 1940, SEITZ 1946):

Bestrahlung von Alkalihalogeniden innerhalb ihres im Ultravioletten gelegenen Absorptionsbereichs führt ebenfalls zur Bildung einer neuen Absorptionsbande. Für die dieser zugrunde liegenden Produkte hat sich der Ausdruck Farbzentren — kurz F-Zentren — eingebürgert. Die den F-Zentren zugrunde liegende Verfärbung ist unter dem Mikroskop nicht auf einzelne Aggregate zurückführbar. Das veranlaßte, hier — zum Unterschied von den Silberhalogeniden — keine coagulierte, sondern eine atomare Abscheidung der Photoprodukte anzunehmen.

Besonders übersichtlich sind die Verhältnisse bei Alkalihalogenidkrystallen, die kleine Mengen von Alkalihydrid enthalten. Der Aufbau der F-Bande ist in derartigen Mischkrystallen von einem Abbau der Alkalihydridbande begleitet, die im Ultravioletten gelegen und der Alkalihalogenidbande vorgelagert ist (Abb. 4).

F-Zentren entstehen auch im erhitzten Krystall durch Einführen von Elektronen aus einer Punktkathode oder durch Eindiffundieren von

Alkalidampf („additive Verfärbung"). Die so erzeugten F-Zentren sind den optisch entstandenen völlig gleich. Sie zeigen dieselbe blaue Farbe und lassen sich im elektrischen Feld bei Änderung der Feldrichtung als Ladungswolke hin und her schieben (STASIW 1932).

Ursprünglich wurden die F-Zentren als neutrale Alkaliatome betrachtet, die bei der Entladung von Kationen durch Elektronen entstehen. Die zuletzt genannten Möglichkeiten der Bildung von F-Zentren veranlaßten HILSCH und POHL, diese nur noch formal als „neutrale Metallatome in irgendwelcher Gitterbindung", in Wirklichkeit als von einem Kation eingefangene „überzählige gitterfremde Elektronen beliebiger Herkunft" anzusehen.

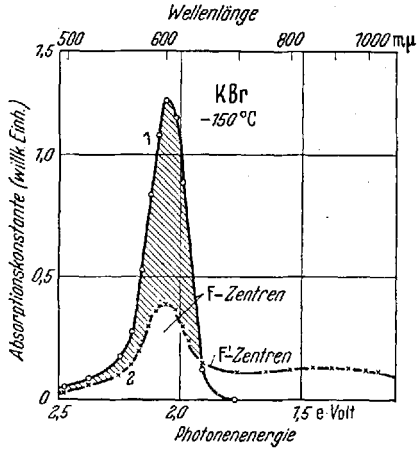


Abb. 5. Aufbau von F'-Zentren und Abbau von F-Zentren bei Einstrahlen in die F-Bande von KBr. *1* F-Bande vor Einstrahlung in diese Bande; *2* F-Bande und F'-Bande nach Einstrahlung in die F-Bande.

Die moderne Interpretation der F-Zentren knüpfte an das Bestehen SCHOTTKYscher Fehlordnung, d.h. die Anwesenheit äquivalenter Anionen- und Kationenleerstellen, in den Alkalihalogeniden an. DE BOER sowie GURNEY und MOTT (1938 [2] und 1940) deuteten ein F-Zentrum als „ein im Felde einer Anionenleerstelle eingefangenes Elektron". Diese Vorstellung erlaubte, im Zusammenhang mit einer Deutung der Absorptionsbanden der Alkalihalogenide sowie ihrer F-Zentren die Bildung letzterer aus Metalldampf mittels Kreisprozessen zu berechnen.

Bestrahlen von Alkalihalogeniden mit F-Zentren innerhalb deren Bande führt zum Aufbau einer breiten, gegenüber der ursprünglichen nach langen Wellen verschobenen Bande (Abb. 5). Die ihr zugrunde liegenden Produkte werden als F'-Zentren bezeichnet. Der Aufbau der F'-Bande ist mit einem Abbau der F-Bande verbunden. Umkehrung des Vorgangs ist durch Einstrahlen in das Maximum der F'-Bande möglich. Ein Charakteristikum der F'-Bande ist ihre geringe thermische Beständigkeit.

Die Bildung der F'-Zentren ist von einem Photostrom begleitet, der — durch Abtrennen jeweils eines Elektrons von den F-Zentren gebildet — bei Zimmertemperatur annähernd der Elektronenausbeute 1 entspricht, aber unterhalb −150° C innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls um einen Faktor von der Größenordnung 1000 abfällt.

Die F'-Zentren, ursprünglich als „etwas loser gebundene Zentren" angesehen, bestehen nach moderner Auffassung aus zwei im Felde einer

Anionenleerstelle eingefangene Elektronen. Die Interpretation von F- und F'-Zentren als Einfach- bzw. Doppelelektronen auf Anionenlücken erlaubte auch, den zuvor berichteten Abfall des Photostroms bei tiefen Temperaturen zu erklären (GURNEY und MOTT 1938 [2] und 1940, HUANG und RHYS 1950).

Untersuchungen der letzen Jahre ergaben die Anwesenheit weiterer Absorptionsbanden zu beiden Seiten der F-Bande. Langwelligere Banden (Abb. 6) kommen Aggregaten von F-Zentren zu. Sie entstehen, wenn in die F-Bande bei Temperaturen

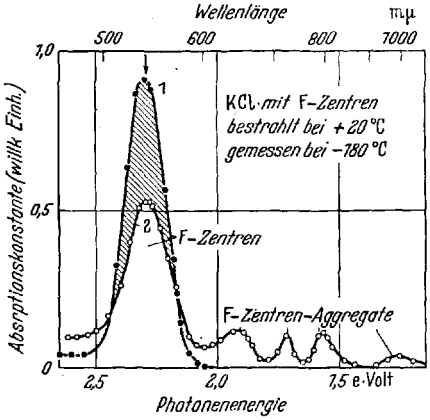


Abb. 6.

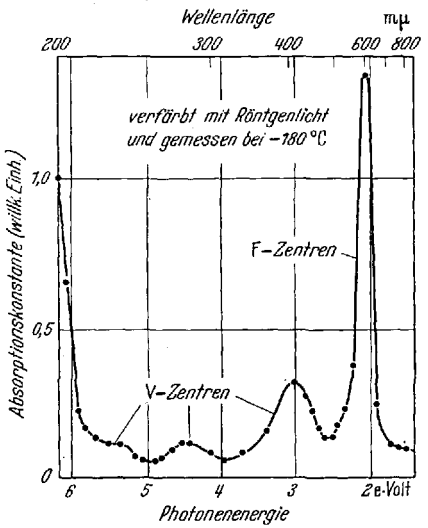


Abb. 7.

Abb. 6. Aufbau von F-Zentrenaggregaten und Abbau von F-Zentren durch Einstrahlen in die F-Bande von KCl bei entsprechend hoher Temperatur. *1* F-Bande vor Einstrahlung in diese Bande; *2* Banden der F-Zentrenaggregate und F-Bande nach der Einstrahlung.

Abb. 7. Aufbau von V-Banden (neben der F-Bande) durch Bestrahlen von KBr mit Röntgenlicht.

eingestrahlt wird, die hoch genug sind, um einen Materietransport zuzulassen (PETROFF 1950, vgl. auch PICK 1951). Kurzwelligere Banden — „V-Banden" „V-Zentren" entsprechend — (Abb. 7) werden „atomardispers verteiltem Halogen bzw. Defektelektronen[1] in einer Kationenlücke" zugeordnet (DORENDORF und PICK 1950).

c) Bereits zu einer Zeit, da die moderne Bedeutung von F- und F'-Zentren noch nicht erkannt war, wurden die Alkalihalogenide von HILSCH und POHL als „vereinfachte Modelle der photographischen Vorgänge" angesehen. Als wesentlicher Unterschied zwischen den photochemischen Vorgängen in Alkali- und Silberhalogeniden galt, daß bei den Silberhalogeniden die isolierten F-Zentren nur kurze Lebenszeit besitzen

[1] In der Festkörpertheorie wird als „Defektelektron" eine Stelle des idealen Gitters bezeichnet, an der ein Elektron fehlt.

und unmittelbar nach ihrer Bildung zu größeren Aggregaten zusammenflocken. Grund zu dieser Annahme bot die bei Alkalihalogeniden beobachtbare Coagulation der anfänglich atomar verteilten Reaktionsprodukte in der Wärme (HILSCH und POHL 1932).

Die gegenwärtige Deutung der F-Zentren ließ sich zunächst mit einer Betrachtung der photochemischen Vorgänge in Alkali- und Silberhalogeniden unter einheitlichen Gesichtspunkten nicht vereinbaren. Schien doch bei den Silberhalogeniden das Vorhandensein einer FRENKELschen Fehlordnung — wie noch an anderer Stelle näher auszuführen ist — und damit das Fehlen von Anionenleerstellen, der Vorbedingung für die Entstehung von F-Zentren, gesichert zu sein. Nach Wandlung dieser Vorstellung in neuerer Zeit wird aber auch bei den Silberhalogeniden eine Bildung von F-Zentren immer wahrscheinlicher. Dadurch ergibt sich wieder die Möglichkeit zu einer einheitlichen Betrachtung. Diese Ausführungen leiten jedoch bereits zu der modernen Theorie des latenten Bildes (MITCHELL 1949) über. Diesbezüglich sei auf die späteren Darlegungen verwiesen.

3. Energetische Betrachtungen zur Silberkeimtheorie.

Die für die Silberhalogenide — im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden — charakteristische Abscheidung der photochemischen Reaktionsprodukte in Form von Aggregaten suchte BODENSTEIN (1941) energetisch zu verstehen. Aus thermochemischen Daten berechnete er

$$\mathrm{Na} + \mathrm{Br} = (\mathrm{Na^+\,Br^-})_{\text{im Krystall}} + 139\ \text{kcal},$$

$$\mathrm{Ag} + \mathrm{Br} = (\mathrm{Ag^+\,Br^-})_{\text{im Krystall}} + 114\ \text{kcal}.$$

Nach diesen Gleichungen bedarf die Bildung eines Mols atomarer Spaltungsprodukte beim NaBr einer Energiezufuhr von größenordnungsmäßig 139 kcal und beim AgBr einer Lieferung von größenordnungsmäßig 114 kcal. Die dem langwelligen Absorptionsende der Krystalle entsprechende Lichtenergie beträgt bei NaBr etwa 130 und bei AgBr etwa 50 kcal für ein Mol. Die Differenz zwischen der berechneten Wärmetönung und der verfügbaren Lichtenergie ist also bei NaBr gering, bei AgBr hingegen sehr erheblich. Für die Bildung atomaren Silbers wären am Ende des langwelligen Empfindlichkeitsbereichs von AgBr zusätzlich etwa $114 - 50 = 64$ kcal erforderlich. Demgegenüber ist die Entstehung krystallinen Silbers mit 2 kcal exotherm, entsprechend einer Sublimationswärme des Silbers von 66 kcal.

Die hieraus von BODENSTEIN gezogenen Schlüsse waren: Eine Bildung atomaren Silbers — durch den inneren Photoeffekt in Gestalt des Übergangs eines Elektrons vom Bromion auf ein benachbartes normalerweise regulär eingebautes Silberion — ist nicht möglich. Silber

scheidet sich nur dann ab, wenn das bei der Entladung zu überwindende Potential von 64 kcal herabgesetzt wird. Dies trifft zu, wenn die Elektronen solche Ionen entladen, die Silberkeimen anliegen und bei der Aufnahme der negativen Ladung in den bereits vorhandenen Verband krystallinen Silbers einbezogen werden, unter Einsparung der Sublimationsenergie des Silbers. Ähnlich liegt der Fall, wenn Silbersulfidkeimen oder sonstigen Fehlstellen benachbarte Ionen entladen werden. Diese sind schwächer gebunden, also energiereicher und daher leichter imstande, ein Elektron aufzunehmen.

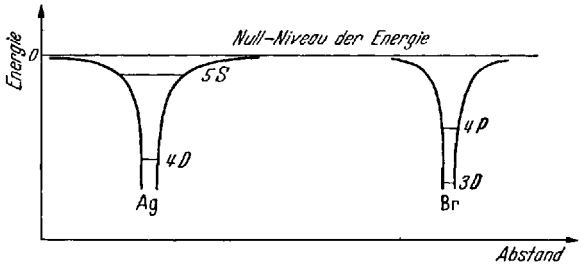


Abb. 8. Potentielle Energie der Elektronen im Felde eines einzelnen Atoms, dargestellt für Ag und Br. Die mit $5S$ und $4D$ bzw. $4P$ und $3D$ bezeichneten Querlinien kennzeichnen die erlaubten Energieniveaus der äußeren Elektronen dieser Atome.

Die Rechnung kennzeichnete die Sensibilitätszentren als Stätten des Elektronenverbrauchs. Die Entfernung dieser Stellen von den Bildungsorten der Elektronen erforderte die Annahme einer Wanderung der Elektronen, wenn von größeren Platzveränderungen der Silberionen abgesehen wurde.

4. Die GURNEY-MOTTsche Theorie.

GURNEY und MOTT (1938 [1] und 1940) waren bei der Aufstellung einer einheitlichen Theorie des latenten Bildes dadurch erfolgreich, daß sie die Ergebnisse der Untersuchungen über die lichtelektrische (Elektronen-) Leitung und die Ionenleitung der Silberhalogenide gleichzeitig berücksichtigten. Sie stützten sich dabei einerseits auf die wellenmechanische Theorie der Elektronenleitung in Ionenkrystallen und andererseits auf die Lehre von den Fehlordnungserscheinungen fester Elektrolyte; beide Disziplinen waren eben aus ihrer ersten Entwicklung hervorgetreten.

a) Betrachten wir zunächst die lichtelektrische Leitfähigkeit der Silberhalogenide im Bilde der Quantenmechanik (WEBB 1936):

In diesem Bilde läßt sich das Verhalten der Elektronen im Kernfeld eines einzelnen Atoms durch ein Energieschema mit diskreten Energieniveaus beschreiben. Abb. 8 veranschaulicht die einem System aus isolierten Ag- und Br-Atomen zukommenden Energiezustände, wobei die mit $5S$ und $4D$ bzw. $4P$ und $3D$ bezeichneten Querlinien die

erlaubten Energieniveaus der äußersten Elektronen dieses Atoms bezeichnen. (Vgl. hierzu die bekannten Schemen über die Elektronenverteilung auf die einzelnen Energieniveaus bei den verschiedenen Atomen.)

Die gleiche Betrachtungsweise erlaubt, das Verhalten der Elektronen im periodisch veränderlichen Feld eines Ionenkrystalls durch ein Energiediagramm zu beschreiben, bei dem die zuvor scharflinigen Energieniveaus infolge N-facher Aufspaltung — wenn N die Anzahl der ursprünglichen Atome ist — bandartig verbreitet sind. Abb. 9 gibt das Energieschema eines Ionenkrystalls von der Art des AgBr in eindimensionaler

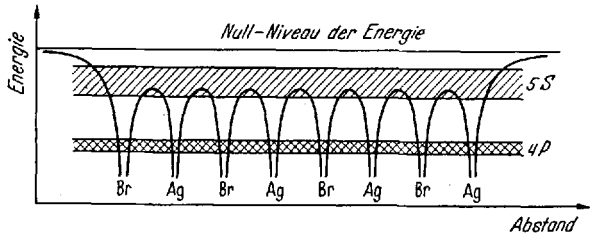


Abb. 9. Potentielle Energie der Elektronen im periodisch veränderlichen Feld eines Ionenkrystalls, eindimensional dargestellt, für AgBr. Die schraffierten Zonen bezeichnen die bandartig verbreiterten Energieniveaus der äußersten Elektronen.

Betrachtung; die Ausdehnung der Energiebänder über den ganzen Krystall weist darauf hin, daß die einzelnen Energiezustände nicht einer einzelnen Molekel, sondern dem Krystall als Ganzem zukommen.

Die Energiebänder vermögen N-mal soviel Elektronen aufzunehmen, wie die entsprechende Unterschale des einzelnen Atoms: Das $5S$-Band hat Platz für $2N$-Elektronen entsprechend den 2 Elektronenzuständen der $5S$-Schale; ebenso ist im $4P$-Band Raum für $6N$-Elektronen entsprechend den 6 in der $4P$-Schale möglichen Elektronen. Bei der Krystallbildung treten die N locker gebunden $5S$-Elektronen des Silbers in das von den Bromatomen mit $5N$-Elektronen besetzte $4P$-Energieband und füllen die hier noch vorhandenen N-Leerstellen auf.

Im vollbesetzten $4P$-Band sind die Elektronen nicht frei beweglich. Freie Beweglichkeit, d.h. elektrische Leitfähigkeit, ist in polaren Krystallen nur möglich, wenn die Elektronen aus dem Grundzustand unter Überbrückung der „verbotenen Zone" in das höhere noch nicht besetzte Energieband gehoben werden. Für diesen Übertritt reicht jede Zufuhr genügend großer Energie aus, jedoch nicht der gewöhnlich verfügbare Betrag an thermischer Energie.

Demnach kommt die lichtelektrische Leitfähigkeit der Silberhalogenide dadurch zustande, daß die Valenzelektronen aus ihrem Zustand der Bindung an Halogenionen im $4P$-Band durch die Lichtenergie in das Leitfähigkeitsband $5S$ gehoben werden. Dabei ist das Mitwirken

der thermischen Energie nicht ohne Bedeutung, wie die Begründung des Auftretens lichtelektrischer Leitfähigkeit bei den Silberhalogeniden und ihres Ausbleibens bei den Alkalihalogeniden zeigt:

Das Fehlen lichtelektrischer Leitfähigkeit bei den Alkalihalogeniden erklären GURNEY und MOTT (1938 [1, 2]) damit: daß einerseits im langwelligen Absorptionsbereich dieser Verbindungen — in welchem der Absorptionskoeffizient klein genug ist, um eine Durchstrahlung des Krystalls in seiner ganzen Tiefe zu erlauben — die Lichtenergie nur hinreicht, um das Valenzelektron in einen beträchtlich unterhalb des Leitfähigkeitsbandes gelegenen Zustand zu heben; mit anderen Worten, daß das Elektron zwar aus seiner Gleichgewichtslage entfernt ist, sich aber noch im Felde seines positiven Lochs befindet. Daß andererseits im kurzwelligen Bereich — bei ausreichender Energie — die Absorptionskoeffizienten bereits so groß sind, daß nur eine Schicht von etwa 10^{-6} cm durchstrahlt wird und infolgedessen der erwähnte Effekt ausbleibt. Und daß schließlich ein Übergangsgebiet — in dem bei minder großer Absorption doch noch eine Elektronenleitung stattfindet — infolge des steilen Abfalls der Absorptionsbande nach langen Wellen nicht existiert.

Das Auftreten lichtelektrischer Leitfähigkeit bei den Silberhalogeniden hängt gerade damit zusammen, daß die Absorptionsbande nach langen Wellen ein breites Übergangsgebiet zeigt, in dem das Licht genügend tief eindringt, um lichtelektrische Leitfähigkeit zu bewirken. Die andere Vorbedingung für das Auftreten des Effekts — daß die Energie hinreicht, um die Elektronen ins Leitfähigkeitsband zu heben — ist nach den Autoren nur dadurch gegeben, daß hier die thermische Energie die vom Licht bis kurz unterhalb des Leitfähigkeitsbandes gehobenen Elektronen in dieses überführt.

Die Vorstellung, daß ein Teil der zum Übertritt ins Leitfähigkeitsband erforderlichen Energie von der Wärme bestritten wird, läßt auch der bei Bestrahlen F-Zentren enthaltender Alkalihalogenide unterhalb $-150°$ C beobachtbaren Abfall des Photostroms (s. S. 387) verstehen: Die thermische Energie wird in diesem Bereich zu klein, um die „Diffusion" der dem Leitfähigkeitsband benachbarten Elektronen in dieses zu ermöglichen.

b) Fassen wir noch die Ergebnisse über die bereits im Dunkeln stattfindende Ionenleitung der Silberhalogenide zusammen:

FRENKEL (1926), SCHOTTKY (1935), KOCH und WAGNER (1937) sowie JOST (1937) zeigten, daß die Ionenleitung der Silberhalogenide eng mit deren Fehlordnungsgrad zusammenhängt. Dabei gingen die Auffassungen überwiegend dahin, daß im AgBr eine FRENKELsche Fehlordnung vorliegt, d.h. daß die Fehlstellen aus Silberionen auf Zwischengitterplätzen und einer äquivalenten Anzahl von Silberionenleerstellen bestehen. Hierfür sprach insbesondere die Deutbarkeit der Leitfähigkeits-

isothermen von Silberbromid mit Fremdionenzusätzen unter dieser Annahme. Darauf, daß neuere Untersuchungen neben einer FRENKELschen das Vorhandensein einer SCHOTTKYschen Fehlordnung wahrscheinlich machen, werde an späterer Stelle eingegangen.

Bei alleiniger Annahme einer FRENKELschen Fehlordnung erfolgt der Elektrizitätstransport durch die Bewegung von Zwischengittersilberionen sowie den Übergang von Silberionen auf regulären Gitterplätzen zu Leerstellen und Auffüllen der neugeschaffenen Leerstellen durch Nachrücken anderer Silberionen usf. — einen als Lochleitung bezeichneten Mechanismus. Entsprechend der Zusammensetzung der Ionenleitung aus einem Beitrag der auf Zwischengitterplätzen befindlichen Ionen einerseits und der Leerstellen andererseits gilt für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Silberhalogenide die Gleichung:

$$\varkappa = A\, e^{-\frac{\frac{1}{2}E+W}{kT}}. \qquad (6)$$

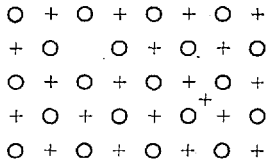


Abb. 10. Fehlordnung im Bromsilberkrystall nach FRENKEL. + bezeichnet ein Silberion; O ein Bromion.

E = Wärmemenge, um ein regulär eingebautes Silberion auf einen Zwischengitterplatz zu überführen und gleichzeitig eine Fehlstelle zu schaffen.

W = Aktivierungsenergie für die Wanderung einer Leerstelle.

A = Proportionalitätsfaktor.

Die Beziehung läßt den temperaturbedingten Abfall der Ionenleitfähigkeit erkennen. Diese kann bei tiefen Temperaturen — wie auch die Messungen von LEHFELDT (1935) ergaben — als eingefroren gelten.

c) Die bei der Belichtung ins Leitfähigkeitsband geworfenen Elektronen bilden eine Art „Elektronengas", das durch den Krystall „diffundiert". Seine Bewegung wird bei Zimmertemperatur durch eine thermische Geschwindigkeit von 10^7 cm/sec, eine mittlere freie Weglänge von 10^{-7} cm und einen aus diesen resultierenden Diffusionskoeffizienten der Größenordnung 1 cm²/sec charakterisiert. Was geschieht nun, wenn das Elektronengas mit den im Bromsilber photographischer Schichten vorhandenen Keimen aus Silbersulfid und metallischem Silber in Berührung kommt? Diese Frage beantwortet die GURNEY-MOTTsche Theorie:

Wie bereits berichtet nimmt bei Belichtung von Silberhalogenideinkrystallen die mittlere freie Weglänge der Elektronen ab, wenn kolloidale Metallpartikel im Krystall eingelagert sind. Dies veranlaßte den Schluß, daß die eingebetteten Partikel Elektronen einfangen, gewissermaßen als „Fallen" für diese wirken.

Die energetischen Verhältnisse an den Berührungsstellen von Bromsilber und metallischem Silber lassen sich durch ein Schema veranschaulichen, bei dem die Lagen der Leitfähigkeitsbänder von AgBr und Ag

relativ zueinander dargestellt sind (Abb. 11). In dem Energieschema liegt der tiefste Energiezustand im Leitfähigkeitsband des Bromsilbers über dem höchsten Zustand des nur halb besetzten Leitfähigkeitsbandes von metallischem Silber. Infolgedessen fallen die Photoelektronen beim Zusammentreffen mit Silberkeimen die Potentialstufe ε hinab und bleiben in der Potentialmulde gefangen.

Ebenso vermögen Silbersulfidkeime als „Elektronenfallen" zu wirken. Voraussetzung ist lediglich, daß die Energiezustände im Leitfähigkeitsband von Ag_2S tiefer liegen als im gleichen Band von AgBr.

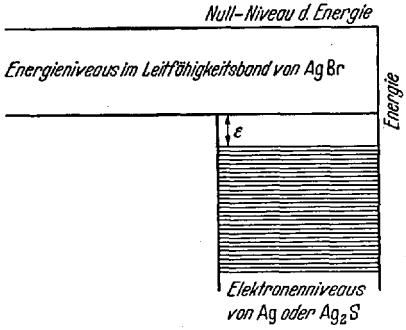


Abb. 11. Relative Lage der Leitfähigkeitsbänder von AgBr und Ag bzw. Ag_2S zueinander.

Nach den Autoren müssen die Elektronen, um auf die Reifkeime übergehen zu können, eine Mindestkonzentration haben; denn dem zur Abscheidung drängenden „Dampfdruck" der Photoelektronen steht ein Druck von Elektronen entgegen, die, aus dem Keim stammend, durch ihre thermische Energie ins Leitfähigkeitsband von Bromsilber gehoben, in den Krystall überzutreten trachten. Diese Konzentration ist indessen nach rechnerischer Abschätzung sehr klein.

Die Anzahl der zu den Elektronenfallen gelangenden Elektronen ist herabgesetzt, wenn diese auf ihrem Weg durch den Krystall mit den photolytisch gebildeten Halogenatomen rekombinieren. Die Wahrscheinlichkeit hiervon ist offensichtlich um so geringer, je größer die Anzahl der im Korn enthaltenen Elektronenfänger ist.

Die von den Sensibilitätszentren eingefangenen Elektronen ziehen auf Zwischengitterplätzen befindliche Silberionen elektrostatisch an und werden dadurch unter Abscheidung von Silber neutralisiert.

Die Entladung der Reifkeime durch Silberionen hat als wesentliche Voraussetzung, daß die nach Abtrennung eines Elektrons zurückbleibenden „positiven Löcher" — in der Anschauung elektrisch neutrale Halogenatome — eine viel kleinere Beweglichkeit als die Zwischengittersilberionen besitzen; anderenfalls werden die positiven Löcher angezogen und wird durch Verbindung mit ihnen der alte Zustand wieder hergestellt.

Der Keim wächst so durch Silberabscheidung im Wechselspiel der Aufladung durch Einfangen von Elektronen und der Entladung durch Anziehen von Zwischengitterionen. Das Ausmaß dieses Wachstums hängt von der einfallenden Lichtmenge ab.

Hat der Keim eine gewisse Größe erreicht, so wird er zum Entwicklungskeim; d.h. ihm kommt die Fähigkeit zu, die größenordnungsmäßig

viel umfangreichere Silberabscheidung bei der Entwicklung zu katalysieren.

Die Gesamtheit der aus Reif- zu Entwicklungskeimen herangewachsenen Partikel macht das latente Bild aus.

Die Entwicklung stellt nach GURNEY und MOTT einen dem Aufbau des latenten Bildes ähnlichen Vorgang dar, wie an anderer Stelle näher auseinandergesetzt wird.

d) Um das Schicksal der während der Belichtung gebildeten Halogenatome zu erklären, wurde angenommen (MOTT und GURNEY 1940), daß die positiven Löcher zur Oberfläche wandern und hier Halogenatome bilden; mit anderen Worten, daß kein Massen-, sondern ein Ladungstransport erfolgt, indem an ein Halogenatom ein Elektron von einem benachbarten Halogenion weitergereicht wird, und so fort, bis schließlich an der Oberfläche ein Halogenatom entstanden ist. Dieses mag dann als Atom oder, nach Vereinigen mit einem zweiten Atom, als Molekel in der bereits beschriebenen Weise weiterreagieren.

5. Ausbau des von der GURNEY-MOTTschen Theorie entworfenen Bildes.

Das bisher entworfene Bild wurde durch Untersuchungen über Wachstum, Dispersität und Verteilung der Keime des latenten Bildes umgewandelt und ergänzt:

a) GURNEY und MOTT (1938 [1]) sahen eine gewisse Mindestkonzentration der Photoelektronen als erforderlich an, damit die Sensibilitätszentren aufgeladen werden und Silber durch Anziehen von Zwischengitterionen abgeschieden wird. Demnach würde bei extrem niedriger Elektronenkonzentration kein Silber entstehen.

WEBB und EVANS (1938 [2]) korrigierten diese Auffassung dahin, daß auch bei kleiner Elektronenkonzentration Silber an den Sensibilitätszentren abgeschieden wird, aber Aggregate von wenigen Silberatomen durch thermischen Zerfall in Elektronen und Silberionen zur Auflösung neigen und erst Gebilde aus mehreren Silberatomen thermisch beständig sind.

Die beiden Formulierungen unterscheiden sich nur wenig. Aber die neue Fassung führte zu konkreteren Vorstellungen über das Keimwachstum:

Folgt bereits aus der Theorie von GURNEY und MOTT, daß neben fertigen Entwicklungskeimen kleinere, nicht entwicklungsfähige Vorstufen von diesen bestehen müssen, so unterscheidet die neue Betrachtungsweise noch zwischen instabilen und stabilen Keimen dieser Art, von denen die ersten den anfänglichen und die letzten fortgeschrittenen Stadien des Keimwachstums entsprechen.

b) BURTON und BERG (BURTON und BERG 1946, BERG und BURTON 1948, BURTON 1946 und 1947, BERG 1949) beschrieben diese Verhältnisse folgendermaßen:

α) In einer belichteten photographischen Schicht tragen nicht nur die entwickelbaren Körner ein „Bild"; sondern auch ein Teil der nichtentwickelbaren Körner ist mit einem „Bild" behaftet. Dieses liegt allerdings noch unter der Schwelle der Entwickelbarkeit. Es wird daher im Gegensatz zu dem „Vollbild" der entwickelbaren Körner als „Subbild" bezeichnet. Körner mit einem Vollbild besitzen wenigstens einen „Vollkeim" und Körner mit einem Subbild wenigstens einen „Subkeim", wobei noch zwischen instabilen und stabilen Subkeimen zu unterscheiden ist. Dann ergibt sich folgende Klassifizierung:

Alle Körner
- Nicht entwickelbare Körner
  - Nicht affizierte Körner
  - Subbildkörner
- Entwickelbare Körner
  - Vollbildkörner
  - Schleierkörner

In diesem Schema sind:

Nicht affizierte Körner: Vom Licht unverändert gelassene Körner.

Subbildkörner: Körner mit durch Silberanlagerung vergrößertem, aber noch nicht genügend großem Keim, um die Entwicklung auszulösen.

Vollbildkörner: Körner mit fertigen Entwicklungskeimen.

Schleierkörner: Körner, die infolge zu weit fortgeschrittener Reifung bereits vor der Belichtung Keime von entwickelbarer Größe tragen und die stets beobachtbare geringe Schleierbildung verursachen.

β) Die Autoren verglichen das Nebeneinander von Elektronen und Zwischengitterionen im belichteten Krystall mit einer Art „Silbergas". In einer gewissen Analogie zur Kondensation übersättigten Wasserdampfs in einer WILSON-Kammer bei niedrigen bzw. hohen Drucken charakterisierten sie die Extremfälle niedriger bzw. hoher Lichtintensität folgendermaßen:

1. Bei niedriger Intensität ist die Elektronenkonzentration gering. Hat sich ein kleiner Keim durch Kondensation von Elektronen und Silberionen gebildet, so kommt er meist über das instabile Stadium nicht hinaus; denn seine mittlere Lebenszeit ist zu klein, als daß während dieser eine weitere Kondensation von Elektronen und Silberionen am gleichen Keim stattfände.

Ein stabiler Keim, einmal gebildet, möglicherweise durch statistische Anhäufung von Elektronen, wird in einer im Verhältnis zu seiner Bildungsdauer sehr kurzen Zeit zum Vollkeim, um auch dann noch weiter zu wachsen. Das bedingt, daß bei genügend langer Exposition mit schwacher Lichtintensität nur wenig stabile Subkeime und verhältnismäßig große Vollkeime vorliegen.

Die Kondensation von Elektronen und Silberionen tritt dort leichter ein, wo zusätzliche Kräfte sie begünstigen; also an Orten niedrigeren Potentials; solche sind die bevorzugt an der Oberfläche lokalisierten Sensibilitätszentren und die Oberfläche selbst als größte Störstelle. Infolgedessen liegen die Entwicklungskeime bei schwachen Intensitäten besonders an der Kornoberfläche.

Der Zerfall der instabilen Keime begünstigt die Rekombination von Elektronen und Halogenatomen. Daher wird die Lichtenergie nur mit schlechter Ausbeute zur Bildung von Entwicklungskeimen genutzt. Dies bedingt die später noch zu behandelnden Abweichungen von der BUNSEN-ROSCOEschen Reziprozitätsregel bei niedrigen Lichtintensitäten.

2. Bei hoher Lichtintensität ist die Elektronenkonzentration groß. Die Sensibilitätszentren laden sich schnell auf und treiben, da Zwischengitterionen nicht im gleichen Maße zur Verfügung stehen, neu ankommende Elektronen durch ihr elektrostatisches Feld zurück. Dadurch entsteht eine beträchtliche Elektronenkonzentration im Innern des Kristalls. Hier tritt vermutlich eine Kondensation an Elektronenfallen ein, deren Energieniveau über dem der in Oberflächennähe befindlichen Sensibilitätszentren liegt. So bilden sich bei hohen Intensitäten auch im Korninnern Entwicklungskeime.

Die hohe Dichte der negativen Ladungsträger in Verbindung mit ihrer gegenseitigen Abstoßung bedingt eine sehr disperse Keimbildung. Das bedeutet, daß nach Exposition mit starken Lichtintensitäten von geeigneter Dauer in den Körnern die Anzahl der Subkeime gegenüber den Vollkeimen relativ vermehrt ist.

Die hohe Elektronenkonzentration bewirkt, daß sich schnell stabile Keime bilden. Infolgedessen entfällt die Chance zur Rekombination von Elektronen mit Halogenatomen.

3. Die entwickelten Vorstellungen bleiben im Rahmen der GURNEY-MOTTschen Theorie, wenn unter „Kondensation" eine Silberabscheidung durch nebeneinander ablaufende Elektronen- und Ionenprozesse verstanden wird.

c) Es bleibt über die experimentellen Grundlagen der vorgetragenen Auffassungen zu berichten.

α) Allgemein sei hierzu bemerkt:

Der Nachweis der Subkeime beruhte auf der Vorstellung, daß die Umwandlung eines Subkeims in einen Vollkeim einer geringeren Lichtmenge bedarf als der vollständige Neuaufbau eines solchen. Daher ließ sich erwarten: Werden während einer Belichtung E_1 neben Vollkeimen auch Subkeime gebildet, so nimmt bei darauffolgender Bestrahlung der gleichen Stelle mit einer Lichtmenge E_2 die bei alleiniger Anwendung von E_1 meßbare Schwärzung stärker zu als die bei alleinigem Gebrauch

von E_2 gefundene. Hieraus ergab sich die Anwendung von „Doppelbelichtungen" als experimentelle Methode zur Untersuchung des Keimwachstums:

Eine quantitative Betrachtung (BURTON und BERG 1946 [1]) führt zu einer schärferen Erfassung des Sachverhalts:

Der Schleier (die Schwärzung der unbelichtet entwickelten Schicht) sei F; die von den Lichtmengen E_1 bzw. E_2 einzeln hervorgerufenen Schwärzungen, jeweils abzüglich F, seien S_1 bzw. S_2. Dann ist die aus einer aufeinanderfolgenden Belichtung $E_1 + E_2$ resultierende Schwärzung S_{12} erfahrungsgemäß größer oder kleiner als $F + S_1 + S_2$. Unter Einführen eines Korrektionsgliedes L, das der nicht additiven Zu- bzw. Abnahme Rechnung trägt, gilt

$$D_{12} = F + S_1 + S_2 + L\,.$$

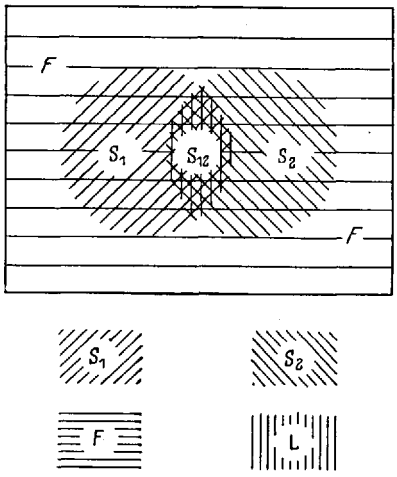


Abb. 12. Darstellung einer Doppelbelichtung. F Schleier; S_1 und S_2 Einzelschwärzungen bei Exposition mit E_1 bzw. E_2; S_{12} Schwärzung der Doppelbelichtung; L Abweichung der Schwärzung S_{12} der Doppelbelichtung von der Summe der Einzelschwärzungen $S_1 + S_2$.

Im Schema (Abb. 12) entsprechen F die Querschraffierung, S_1 und S_2 die beiden verschieden gerichteten Schrägschraffierungen und der — positiven oder negativen — zusätzlichen Schwärzung L die senkrechte Schraffierung. Die Schwärzung S_{12} der Doppelbelichtung ist durch eine Überlagerung der Schraffierungen gekennzeichnet.

Die Annahme von Sub- und Vollkeimen erlaubt, L in zwei Komponenten zu zerlegen, so daß

$$L = \Theta s_1 - \varepsilon S_2$$

gilt.

Die erste Komponente Θs_1 entspricht jener Zunahme von S_2, die darauf beruht, daß die während E_1 mit einem Subbild versehenen Körner bei der Belichtung E_2 einer kleineren Lichtmenge zur Ausbildung eines Vollbildes bedürfen als die vom Licht während E_1 nicht affizierten Körner. Θ bezeichnet den Bruchteil der während E_2 entwickelbar gewordenen Subbildkörner und s_1 diejenige Schwärzung, welche beobachtet würde, wenn alle während E_1 gebildeten Subbildkörner im Verlauf von E_2 entwickelbar würden.

Die zweite Komponente $-\varepsilon S_2$ entspricht jener Abnahme von S_2, die dadurch bewirkt wird, daß infolge der Ausbildung von Subbildkörnern weniger nicht affizierte Körner während E_2 zur Verfügung stehen. ε bezeichnet den Bruchteil, um den S_2 infolge der Verringerung der nicht affizierten Körner abnimmt.

Es können beide Grenzfälle vorkommen:

1. Θs_1 wird 0; d.h. $\Theta = 0$; d.h. E_2 läßt die Subbildkörner unbeeinflußt. Dies ist beim CLAYDEN-Effekt (s. S. 420) der Fall. Dann ist $L < 0$.

2. εS_2 wird 0; d.h. $\varepsilon = 0$; d.h. E_2 läßt die nicht affizierten Körner unbeeinflußt. Dies ist bei extrem niedriger Lichtintensität der Fall. Dann ist $L > 0$.

Positives L besagt jedenfalls:

$$\Theta s_1 > 0, \quad \text{d.h.} \quad s_1 > 0\,.$$

Mit anderen Worten: Bei einer Doppelbelichtung zeigt eine Zunahme der Schwärzung die Anwesenheit eines Subbildes an. (Eine Abnahme schließt dessen Anwesenheit jedoch nicht aus).

β) Im einzelnen sei bemerkt:

Die Existenz und die Eigenschaften der Subkeime folgten vor allem aus der Möglichkeit, eine photographische Schicht durch kurzzeitige Vorbelichtung mit hoher für eine darauffolgende Bestrahlung mit niedriger Intensität zu „sensibilisieren" bzw. ein durch kurzzeitige Belichtung mit hoher Intensität erzeugtes Bild durch Nachbestrahlen mit niedriger Intensität zu „verstärken". Diese identischen Effekte wurden so erklärt: Bei niedriger Intensität entstehen nur instabile Keime, die durch ihren Zerfall die Rekombination begünstigen und daher das Licht photographisch nicht nutzen. Bei hoher Intensität werden hingegen schnell stabile Keime gebildet, die eine Rekombination verhindern. Im Verlauf der kombinierten Bestrahlung wird dann durch die hohe Intensität ein Vorrat stabiler Subkeime angelegt, der auch noch das allein unwirksame Licht niedriger Intensität photographisch nutzbar macht. Dies geschieht dadurch, daß die in der zweiten Belichtungsphase entstandenen Elektronen — zwar unfähig, stabile Subkeime neu aufzubauen — die in der ersten Phase gebildeten Subkeime zu Vollkeimen ergänzen (Webb und Evans 1938 [2], Burton und Berg 1946 [1] und 1948).

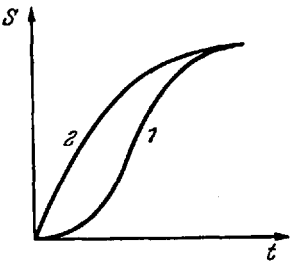


Abb. 13. Der Einfluß einer Nachbestrahlung mit schwacher Lichtintensität auf die Gestalt der numerischen Schwärzungskurve. *1* ohne Nachbestrahlung; *2* mit Nachbestrahlung.

Die Existenz von Subkeimen leiteten Burton und Berg bereits aus der Gestalt der Kurve für den zeitlichen Verlauf der Schwärzung bei konstanter Lichtintensität — der „numerischen Schwärzungskurve" — her (Abb. 13, Kurve 1). Die einem Punkt dieser Kurve entsprechende Belichtung kann als Folge von zwei Teilbelichtungen aufgefaßt werden, deren jede einem tieferen als dem betrachteten Kurvenpunkt entspricht. Dann zeigt der Kurvendurchhang an, daß die „Doppelbelichtung" eine größere Schwärzung liefert als die Summe aus den Schwärzungen der Teilbelichtungen. Das beweist — wie auseinandergesetzt — die Anwesenheit von Subkeimen (Burton und Berg 1946 [1] und 1948).

Das Vorhandensein von Subkeimen folgte ferner aus dem Verschwinden des Durchhangs der numerischen Schwärzungskurve bei Nachbestrahlen mit schwacher Intensität (Abb. 13, Kurve 2). Diese Erscheinung war wiederum dadurch erklärbar, daß die im Verlaufe der Primärbelichtung gebildeten Subkeime während der Sekundärbelichtung zu Vollkeimen ergänzt werden (Burton und Berg 1946 [1] und 1948).

Ein weiterer Hinweis auf die Existenz der Subkeime war das spontane Wachstum des latenten Bildes mit der Lagerungszeit (Abb. 14), ganz besonders bei Aufbewahren in der Wärme. Diese Erscheinung ist durch das Wachstum der größeren auf Kosten der kleineren Subkeime zu erklären — analog den entsprechenden Vorgängen in krystallisierenden Lösungen oder kondensierenden Gasen. Daß es sich bei dem Lagerungseffekt um den Aufbau von Voll- aus Subkeimen handelt, wurde durch folgenden Umstand noch deutlicher: Am Ende einer längeren Lagerungszeit ließ eine Nachbestrahlung mit niedriger Intensität die Schwärzung

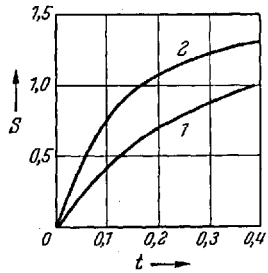


Abb. 14.

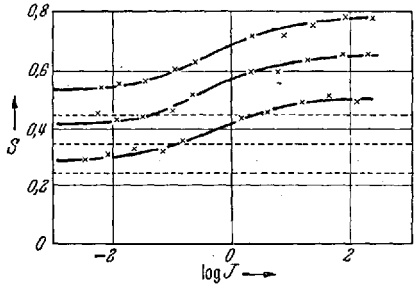


Abb. 15.

Abb. 14. Der Einfluß der Lagerung auf die numerische Schwärzungskurve. *1* Numerische Schwärzungskurve sofort nach der Belichtung entwickelter Aufnahmen; *2* numerische Schwärzungskurve 525 Tage nach der Belichtung entwickelter Aufnahmen (Lagerung bei Zimmertemperatur).

Abb. 15. Der Einfluß der Intensität der Primärbelichtung auf die Zunahme der Schwärzung durch Nachbestrahlen mit schwacher Lichtintensität. *S* Schwärzung; *J* Intensität der Primärbelichtung. Horizontale Linien: Kurven konstanter Schwärzung mit von links nach rechts ansteigender Intensität. Ohne Nachbestrahlung. Ansteigende Kurven: Kurven von Parallelversuchen mit Nachbestrahlung.

unverändert; waren doch während der Lagerung alle Sub- in Vollkeime umgewandelt worden. Zu Beginn der Lagerungszeit erhöhte hingegen eine Nachbestrahlung mit schwacher Intensität die Schwärzung; sind doch hier noch in Vollkeime überführbare Subkeime vorhanden (BURTON 1946).

Die relative Zunahme der Sub- gegenüber den Vollkeimen mit wachsender Lichtintensität taten Versuche (Abb. 15) dar, bei denen in der einen Reihe die Lichtintensität von Fall zu Fall gesteigert, aber gleichzeitig die Belichtungszeit in einer Weise gesenkt wurde, daß die Schwärzung dieselbe blieb, also die $S - \log I$-Kurven horizontal verliefen. Wurde dann in einer parallel verlaufenden Versuchsreihe zusätzlich mit schwacher Lichtintensität nachbestrahlt, so stieg gegenüber den dieser Behandlung nicht unterworfenen Vergleichsaufnahmen die Schwärzung im Bereich hoher Intensitäten weit stärker an, als im Gebiet mäßiger Intensitäten, was nur durch die relative Zunahme der Subkeime mit der Intensität zu deuten ist (BERG 1949).

Ein Hinweis darauf, daß bei schwachen Lichtintensitäten ein Subkeim in einer im Verhältnis zu seiner Bildungsdauer kurzen Zeit zum

Vollkeim wird, war das Verschwinden des Durchhangs der numerischen Schwärzungskurve mit fallender Lichtintensität.

Die bisher aufgeführten Beweise beruhten alle auf Versuchen mit einer Doppelbelichtung. Unabhängig von dieser Methode führte eine mathematische Auswertung der numerischen Schwärzungskurve zu orientierenden Aussagen über die relative Größe der Entwicklungskeime bei niedrigen bzw. hohen Intensitäten (BERG 1949):

Die $S-t$-Kurve stellt auch die Abhängigkeit der Anzahl N entwickelbarer Körner von der Belichtungszeit t dar, allerdings nur in relativem Maß, wie sich aus der Proportionalität von N und S ergibt. Die Belichtung möge sich von $t=0$ bis $t=t_0$, Lichtmengen von $E=0$ bis $E=E_0$ entsprechend, erstrecken. Dann liefert $\frac{dS}{dt}(t_0-t)$ bzw. $\frac{dS}{dE}(E_0-E)$ dargestellt als Funktion von t_0-t bzw. E_0-E, die relative Anzahl der Körner, die zu gleicher Zeit entwickelbar werden, in Abhängigkeit von der seitdem bis zum Ende der Belichtung verstrichenen Zeit t_0-t. Werden stark vereinfachende Annahmen gemacht, insbesondere die, daß jedes Korn nur einen Keim trägt, so liefert $\frac{dS}{dt}(t_0-t)$ bzw. $\frac{dS}{dt}(E_0-E)$ als Funktion von t_0-t bzw. E_0-E aufgetragen, Relativwerte für die Silbermengen der Entwicklungskeime gleichen „Alters" t_0-t. Abb. 16 veranschaulicht Ergebnisse, die auf diese Weise aus numerischen Schwärzungskurven für verschiedene Lichtintensitäten gewonnen wurden; die t_0- bzw. E_0-Werte waren so gewählt, daß die Endschwärzung in allen Fällen gleich war. Aus dem Bilde ist ersichtlich, daß bei niedriger Intensität sehr große, bei hoher Intensität hingegen kleine Entwicklungskeime entstehen.

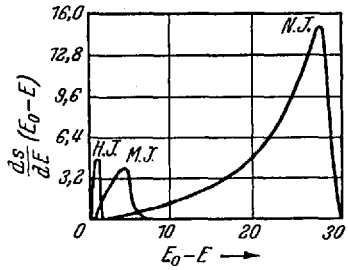


Abb. 16. Die Größe der Entwicklungskeime bei hoher, mittlerer und niedriger Lichtintensität. Die Abszisse mißt das „Alter", die Ordinate die Silbermenge der Entwicklungskeime. Die Kurve *H.J.* gilt für hohe, *M.J.* für mittlere und *N.J.* für niedrige Belichtungsintensität.

Auch das Studium des HERSCHEL-Effekts belegte, daß bei schwacher Intensität wenige, aber dafür große Entwicklungskeime entstehen (siehe S. 419). Desgleichen wurde beim HERSCHEL-Effekt eine dem Lagerungseffekt völlig analoge Erscheinung beobachtet (s. S. 419).

Die Grenzen zwischen den einzelnen Stadien des Keimwachstums können nicht streng gezogen werden; dies ergibt sich daraus, daß einerseits bereits verlängerte Entwicklung das Subbild photographisch wirksam werden läßt und andererseits gewisse Entwickler bereits auf das Subbild ansprechen (BERG 1949).

d) Die Vorstellungen über das Keimwachstum rundeten Betrachtungen über die den einzelnen Keimstadien zukommende Anzahl Silberatome ab.

Schon der aus statistischen Betrachtungen zu erhebende Befund, daß Aggregate von bereits wenigen Ag_2S-Molekeln genügen, um die damit behafteten Krystalle zu Schleierkörnern zu machen, ließ folgern, daß eine beschränkte Anzahl von Silberatomen genügen sollte, um in einem Korn einen Entwicklungskeim, d.h. ein latentes Bild, zu erzeugen (vgl. ARENS und LUFT 1935).

Versuche, die Anzahl der zur Bildung eines Entwicklungskeims erforderlichen Silberatome in Beziehung zu der Anzahl Quanten zu stellen, die im Durchschnitt von einem Korn absorbiert werden müssen, um entwickelbar zu werden, bereiteten beträchtliche Schwierigkeiten.

Teilweise lag derartigen Versuchen der Gedanke zugrunde, aus einem Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Schwärzungskurven, Auskunft über die Zahl der zur Bildung eines Entwicklungskeims erforderlichen Quanten zu erhalten. Das Vorgehen sei für den einfachsten Fall kurz charakterisiert (WEBB 1939 [1])[1]:

Mittels der POISSONschen Statistik folgt — unter der Annahme gleicher Größe und Lichtempfindlichkeit der Körner — aus der Anzahl y der im Durchschnitt auf ein Korn entfallenden Quanten die Wahrscheinlichkeit $W(r)$, daß ein Korn von r Quanten getroffen wird:

$$W(r) = \frac{y^r e^{-y}}{r!}. \tag{7}$$

Da diese Wahrscheinlichkeit auch den Bruchteil der von r Quanten getroffenen Körner bezeichnet, ergibt Summation über alle r von einem vorgegebenen $r = s$ bis $r = \infty$ den Bruchteil K/N der *wenigstens* von der vorgegebenen Anzahl getroffenen Körner:

$$\sum_{r=s}^{\infty} W(r) = \frac{K}{N} = \sum_{r=s}^{\infty} \frac{y^r e^{-y}}{r!} \tag{8}$$

Wäre s zufällig die Mindestzahl der zur Entwicklung eines Korns erforderlichen Quanten, so gäbe dieser Ausdruck — schloß man — den Wert der jeweiligen Schwärzung als Bruchteil der maximalen Schwärzung an und erlaubte, durch seine numerische Berechnung für variierende y die Schwärzungskurve zu konstruieren. Um s zu finden, beschritt man den Weg, auf Grund vorgegebener s-Werte hypothetische Schwärzungskurven zu zeichnen und diese mit der experimentell ermittelten Kurve zu vergleichen, um von der sich mit dieser deckenden von den berechneten Kurven auf den „richtigen" Wert von s zu schließen. Dabei ergab

[1] Mit ausführlichem Verzeichnis der diesbezüglichen Literatur.

sich, daß für s nur Werte zwischen 1 und 4 in Frage kämen, also höchstens vier Quanten erforderlich wären, um in einem einzelnen Korn ein latentes Bild zu erzeugen.

Im vorliegenden Fall steckt die Folgerung bereits in der Voraussetzung; denn bei gleichen Partikeln besteht eine relativ große Schwankungsbreite bezüglich der Zahl der von einem Korn absorbierten Quanten nur, wenn diese Zahl klein ist; wenn die Zahl der durchschnittlich absorbierten Quanten einen großen Wert hat, ist die relative Schwankung klein; d.h. alle Körner würden fast gleichzeitig entwickelbar und die Schwärzungskurve würde statt der für sie typischen S-förmigen Gestalt einen Sprung ähnlich einer Unstetigkeitsstelle zeigen.

Weiterhin ist bei normalen Aufnahmen die Zahl der von einem Korn im Durchschnitt absorbierten Quanten viele Male größer. Benötigt doch ein Korn im Durchschnitt etwa 300 Quanten, um entwickelbar zu werden. Das Mißverhältnis zwischen berechneter und tatsächlich gefundener Absorption wurde in den statistischen Formeln durch die wenig befriedigende Annahme berücksichtigt, daß nur ein bestimmter Teil des Korns lichtempfindlich und lediglich die Zahl der auf diesen Bezirk fallenden Quanten wirksam ist.

Die vorgeführte Rechnung erfolgte unter stark vereinfachenden Annahmen. Aber auch, wenn mit verschiedener Größe und Lichtempfindlichkeit der Körner gerechnet wurde — von der Berücksichtigung anderer Faktoren ganz abgesehen —, ließen sich bei der angewendeten Betrachtungsweise keine wirklichen Schlüsse über die Anzahl der zur Entstehung eines latenten Bildes erforderlichen Quanten ziehen (WEBB 1939 [2] und 1941).

Indessen scheint eine den Gegebenheiten besser angepaßte Anwendung der Treffertheorie mehr Erfolg zu versprechen. In diesem Zusammenhang ist eine neuere Untersuchung zu nennen, welche die Bildung des gerade stabilen Keims im Bereich des Versagens der BUNSEN-ROSCOE-schen Reziprozitätsregel bei niedrigen Intensitäten (s. S. 412) betrachtet (WEBB 1950). Die Reziprozitätsabweichungen hängen in diesem Intensitätsbereich nicht nur von der Lichtmenge, sondern auch von den diese zusammensetzenden Faktoren Lichtintensität und Belichtungszeit ab. Diese sind daher in die Rechnung einzubeziehen. Dann läßt sich die Aufgabe, die Anzahl der zur Bildung eines gerade stabilen Keims erforderlichen Quanten zu bestimmen, auf die Ermittlung jener Mindestzahl von Quanten zurückführen, die innerhalb einer kritischen Zeit — der mittleren Verweilzeit eines eingefangenen Elektrons in seiner Potentialmulde — von einem Korn absorbiert werden muß, damit ein gerade stabiler Keim entsteht. Die Lösung dieser Aufgabe gründete sich auf einer quantitativen Analyse der Reziprozitätsdiagramme im Grenzgebiet kleiner Intensitäten, wie auf S. 413 näher ausgeführt wird.

Das Ergebnis dieser Untersuchung war, daß ein Keim mit nur einem Silberatom instabil, aber ein Keim mit bereits zwei Silberatomen stabil ist. Arbeiten mit ähnlichen Gesichtspunkten, aber doch verschiedener Betrachtungsweise, hatten das gleiche Ergebnis und vermochten darüber hinaus darzutun, daß ein Keim aus drei Silberatomen wohl sicher stabil ist und etwa vier bis zehn Silberatome erforderlich sind, um einen Entwicklungskeim zu bilden (KATZ 1949 und 1950).

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß auf EGGERT und NODDACK (1921) zurückgehend Vorstellungen das Mißverhältnis zwischen der Anzahl von einem Korn durchschnittlich absorbierter Quanten und der als klein zu vermutenden Zahl für einen Entwicklungskeim benötigter Silberatome damit erklären, daß nur das an der Oberfläche gebildete Silber bei der Entwicklung aktiv sei, also bei einem Verhältnis von 1:300 zwischen an der Oberfläche und im Korninnern gelegenen AgBr-Molekeln jedes 300. Silberatom.

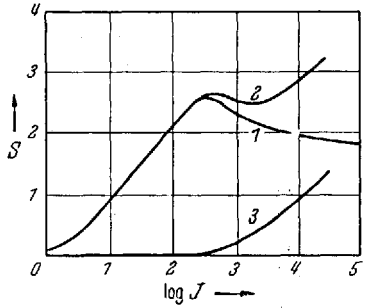


Abb. 17. Schwärzungskurven des „oberflächlichen" (1), des „tiefen inneren" (3) und des normal entwickelten (2) latenten Bildes.

e) Die Verteilung der Bildkeime zwischen Kornoberfläche und -innerem taten insbesondere Arbeiten von HAUTOT und Mitarbeitern (s. BERG 1947[1], KELLER und MAETZIG 1948[1]) dar:

Danach können ein an der Oberfläche gelegenes „äußeres" und ein im Innern des Krystalls gelegenes „inneres" latentes Bild voneinander getrennt entwickelt werden, wobei eine feinere Unterteilung noch ein „unter der Oberfläche gelegenes" und ein „tiefes" inneres latentes Bild unterscheidet. Die isolierte Entwicklung des äußeren latenten Bildes erfolgt durch „Oberflächenentwickler", welche keine Silberhalogenidlösungsmittel enthalten dürfen. Das innere latente Bild kann nach „Ausbleichen" des äußeren latenten Bildes mit geeigneten Oxydationsmitteln wie Chromsäure allein entwickelt werden, indem entweder mit einem AgBr-Lösungsmittel vorbehandelt und einem derartiger Solventien ermangelnden Entwickler nachbehandelt oder indem von vornherein mit einem ein Solvens für Silberhalogenide enthaltenden Entwickler gearbeitet wird. Das Einhalten bestimmter Konzentrationen des „Bleichbades" erlaubt auch noch, das „tiefe" innere latente Bild für sich allein zu entwickeln. Die Wirkung normaler Entwickler greift infolge ihres Sulfitgehaltes über die Oberfläche hinaus.

Zur Verdeutlichung der Verhältnisse möge Abb. 17 dienen, in der neben der normalen Schwärzungskurve (2) diejenigen des äußeren (1)

[1] Mit ausführlichem Literaturverzeichnis.

und des tiefen inneren (3) latenten Bildes wiedergegeben sind. (Das „unter der Oberfläche gelegene" innere latente Bild ist nicht berücksichtigt). Über die Bedeutung des unterschiedlichen Kurvenverlaufs für das Verständnis der Solarisation wird an anderer Stelle berichtet.

Wie bereits ausgeführt, nimmt das innere latente Bild mit steigender Intensität zu. Es ist übrigens möglich, Emulsionen herzustellen, deren Körner nur ein inneres latentes Bild entwickeln.

Externes und internes latentes Bild stellen jedoch keine grundsätzlich voneinander verschiedenen Arten latenter Bilder dar. Auch die noch zu besprechenden photographischen Einzelerscheinungen treten — soweit sie nicht auf dem Dualismus von Kornoberfläche und -innerem beruhen wie z.B. der CLAYDEN-Effekt (s. S. 420) — bei beiden Bildern auf. Die Möglichkeit, diese wechselseitig ineinander zu transformieren, d.h. die Keime des äußeren latenten Bildes ins Krystallinnere und umgekehrt, die Innenkeime nach außen zu verlagern — wie aus den späteren Ausführungen über HERSCHEL- und DEBOT-Effekt folgt — zeigt die enge Verbindung zwischen äußerem und innerem latenten Bild.

6. Photographische Einzelerscheinungen.

Die Vorstellung über die Entstehung des latenten Bildes verifizierte und vertiefte die Betrachtung photographischer Einzelerscheinungen:

a) Temperatureffekt. Nach der GURNEY-MOTTschen Theorie wird die Entstehung des latenten Bildes von der Temperatur in zweifacher Hinsicht beeinflußt:

Gemäß Gl. (6) verringert sich mit fallender Temperatur die Ionenleitfähigkeit von AgBr durch eine Abnahme sowohl der Anzahl als auch der Beweglichkeit der auf Zwischengitterplätzen befindlichen Ionen. Hingegen ist die thermische Geschwindigkeit der Photoelektronen auch bei tiefen Temperaturen noch groß. In diesem Bereich vermag daher die Entladung der Sensibilitätszentren mit deren Aufladung nicht Schritt zu halten. Die Folge ist eine geringere Abscheidung von Latentsilber als bei Abstimmung beider Vorgänge aufeinander (GURNEY und MOTT 1938 [1]).

Mit fallender Temperatur nimmt aber auch die thermische Energie der von Sensibilitätszentren eingefangenen Elektronen ab, so daß instabile Keime in geringerem Maße zerfallen. Die Folge hiervon ist eine Vermehrung des Latentsilbers (WEBB und EVANS 1938 [2]).

Die beiden Mechanismen wirken gegensinnig. Indessen kommt dem zuletzt genannten Vorgang nur bei kleinen Intensitäten Bedeutung zu, so daß insgesamt mit einer Abnahme der photographischen Wirksamkeit des Lichts zu rechnen ist.

Dem entsprach das Experiment:

Danach fällt die Empfindlichkeit photographischer Schichten bei der Temperatur flüssiger Luft auf 7% und bei der Temperatur flüssigen Wasserstoffs auf 4% des bei Zimmertemperatur gemessenen Werts. Hierbei ist bemerkenswert, daß der Hauptabfall in dem Bereich zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur flüssiger Luft erfolgt (BERG und MENDELSSOHN 1938).

Die Menge des in intensiv belichteten Schichten gefundenen Silbers fällt zwischen $+20°$ C und $-100°$ C steil ab und ist unterhalb $-150°$ C kaum noch nachweisbar (MEIDINGER 1939).

Die Quantenausbeute der Silberabscheidung ist bei tiefen Temperaturen um Zehnerpotenzen kleiner als bei Raumtemperatur (MENDELSSOHN 1937, MEIDINGER 1943).

Das Vorhandensein eines temperaturabhängigen Prozesses belegten noch eindrucksvoller Tieftemperaturversuche, bei denen die Belichtung durch Dunkelpausen — in der einen Versuchsfolge mit und in der anderen ohne Erwärmung der photographischen Schicht — unterbrochen wurde. Diese Versuche sind in Abb. 18 an Hand von Schwärzungskurven veranschaulicht (WEBB und EVANS 1938 [2]).

Die Bilder lassen eine starke Herabsetzung der photographischen Wirkung bei tiefen Temperaturen erkennen (Abb. 18a, Kurve *B*). Daran ändert auch eine Zerlegung der Belichtung in einzelne Teilabschnitte nichts, wenn die Temperatur in den dazwischen liegenden Dunkelpausen keine Änderung erfährt (Abb. 18b—d, Kurve *B*). Wird jedoch die Emulsion in den Zwischenzeiten erwärmt, so wächst die Schwärzung mit zunehmender Zahl von Dunkelpausen (Abb. 18b—d, Kurve *A*) und nähert sich dem Wert bei Zimmertemperatur (Abb. 18a, Kurve *A*).

WEBB und EVANS gingen bei der Deutung dieses Befundes davon aus, daß bei tiefen Temperaturen die Sensibilitätszentren sich zwar aufladen, infolge der eingefrorenen Ionenbewegung aber nicht entladen. Dabei ist die Aufladung nur bis zu einem gewissen Betrag möglich, oberhalb dessen die an den Sensibilitätszentren bereits vorhandenen neu ankommende Elektronen zurücktreiben und gegebenenfalls zur Rekombination mit Halogenatomen veranlassen. Während der Erwärmungsphasen neutralisiert dann die aufgetaute Zwischengitterionenbewegung das von der Ladung der Sensibilitätszentren repräsentierte „potentielle" latente Bild und ermöglicht so eine erneute Aufladung während des nächsten Belichtungsabschnitts; hierdurch erklärt sich die Zunahme der Schwärzung mit steigender Anzahl von Erwärmungsperioden.

Von dieser Deutung abweichend nahm BERG (1939) an, daß bei tiefer Temperatur gespeicherte Elektronen mit steigender Temperatur wieder frei werden und — noch vor Auftauen der Ionenbewegung — mit Halogenatomen rekombinieren. Diese Vorstellung setzt voraus, daß

neben den Sensibilitätszentren zahlreiche mindertiefe Potentialtöpfe existieren, welche vorübergehend Elektronen speichern.

Zur Abrundung der Vorstellungen, welche beide mit der GURNEY-MOTTschen Theorie im Einklang sind, trug die Beobachtung MEIDINGERs

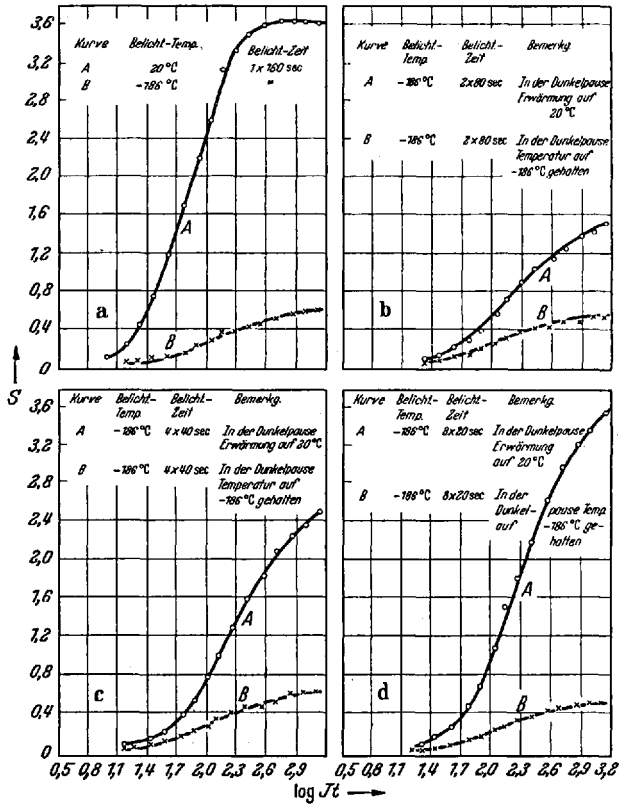


Abb. 18a—d. Schwärzungskurven bei —186° C mit intermittierender Belichtung. Die Zahl der Dunkelpausen steigt von a nach d an. *A* Mit Erwärmung der photographischen Schicht in den Dunkelpausen, *B* Ohne Erwärmung der Schicht in den Dunkelpausen.

bei, daß bei tiefen Temperaturen belichtete photographische Schichten eine grünlich-blaue Fluoreszenz aufweisen, die unter Umständen 80 bis 90% des absorbierten Lichts zurückstrahlt. Die Erscheinung erklärt sich durch das Rückspringen nichtentladener Elektronen auf Halogenatome. Während die hierbei frei werdende Energie im Bereich normaler Temperaturen in Wärmeschwingungen des Gitters übergeht, wird sie bei tiefen Temperaturen als Strahlung abgegeben (MEIDINGER 1940).

Von dieser Auffassung abweichend erklärten A. und E. VASSY (1948) die Fluoreszenz photographischer Schichten analog der Phosphoreszenz

fester Körper. Sie nahmen an, daß das Leitfähigkeitsband von AgBr nur wenig über den Sensibilitätszentren liegt, so daß von diesen festgehaltenen Elektronen durch ihre thermische Energie selbst bei tiefen Temperaturen in endlichen Zeiten das Leitfähigkeitsband wiedergewinnen, von wo sie dann unter Strahlung in tiefere Elektronenniveaus im Innern des Krystalls fallen.

Durch den Nachweis, daß die Fluoreszenz von der Anwesenheit der Reifkeime unabhängig und selbst bei isolierten reinen Silberhalogenidkrystallen auftritt, wurde jedoch diese Hypothese entkräftet (FARNELL, BURTON und HALLAMA 1950).

Für das Verständnis der Temperaturabhängigkeit des latenten Bildes könnte schließlich noch wichtig sein, daß beim Übergang zu tiefen Temperaturen die Schwärzung unter Umständen weniger abnimmt, als dem Energieverlust durch Fluoreszenz entspricht. Diese Beobachtung ist als Überlagerungseffekt deutbar, der einerseits durch eine Abnahme der Menge und andererseits eine Zunahme der Dispersität des Latentsilbers mit fallender Temperatur zustande kommt, wobei dem höheren Dispersitätsgrad eine größere katalytische Wirkung bei der Entwicklung zugeschrieben wird (MEIDINGER 1940).

Der Temperatureffekt steht in enger Beziehung zu dem Versagen der BUNSEN-ROSCOEschen Reziprozitätsregel bei photographischen Emulsionen.

b) Das Versagen der Reziprozitätsregel (SCHWARZSCHILD-Effekt). α) Nach dem BUNSEN-ROSCOEschen Reziprozitätssatz hängt die photochemische Wirksamkeit einer Strahlung nur von der absorbierten Lichtmenge, d.h. dem Produkt aus Strahlungsintensität und -dauer, nicht aber von diesen Größen einzeln, ab. Das Gesetz ist primär stets gültig. Es wird jedoch von seiner Erfüllung bzw. seinem Versagen gesprochen, wenn es für etwaige Folgevorgänge gilt bzw. versagt. Seine Erfüllung in der Photographie würde bedeuten, daß bei Aufnahme mit unterschiedlichen Belichtungsintensitäten und -zeiten die Schwärzung — wenn diese wiederum als Maß für die Menge gebildeten Latentsilbers dient — dieselbe ist, sofern nur das Produkt aus beiden gleichbleibt.

Tatsächlich ist die Reziprozitätsregel beim photographischen Prozeß nicht erfüllt: Kurven gleicher Schwärzung verlaufen im $\log(Jt) - \log J$-Diagramm nicht, wie es der Satz verlangt, parallel, sondern gekrümmt zur Abszissenachse (Abb. 19). Für den Kurvenverlauf bei normalen Temperaturen ist das Auftreten eines Minimums, d.h. die Existenz einer Lichtintensität optimaler photographischer Wirkung, charakteristisch. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Minimum zu kleineren Abszissenwerten, d.h. die optimale Lichtintensität wird kleiner. Der zur Intensitätsachse parallele Kurvenverlauf bei tiefen Temperaturen

tut schließlich die Erfüllung des Reziprozitätssatzes in diesem Bereich dar (WEBB 1935).

β) Das Vorhandensein eines Minimums bei gewöhnlichen Temperaturen wurde als Hinweis auf das Bestehen von zwei nebeneinander ablaufenden, miteinander konkurrierenden Vorgängen angesehen. Dem entsprach die Deutung:

Das Ansteigen des linken Kurvenastes, d.h. die Reziprozitätsabweichungen im Bereich niedriger Intensitäten wurden von GURNEY und MOTT (1938 [1]) ursprünglich damit erklärt, daß eine gewisse Mindestelektronenkonzentration erforderlich ist, um den Gegendruck der durch ihre thermische Energie ins Leitfähigkeitsband von AgBr gehobenen Keimelektronen zu überwinden und eine Aufladung der Keime mit Elektronen sowie Anlagerung von Zwischengitterionen zu bewirken. Dann wäre bei niedrigen Intensitäten in einigen Körnern die kritische Elektronenkonzentration nicht erreicht und die Silberablagerung unterbliebe, womit das Korn nicht entwickelt und die allgemeine Schwärzung herabgesetzt würde.

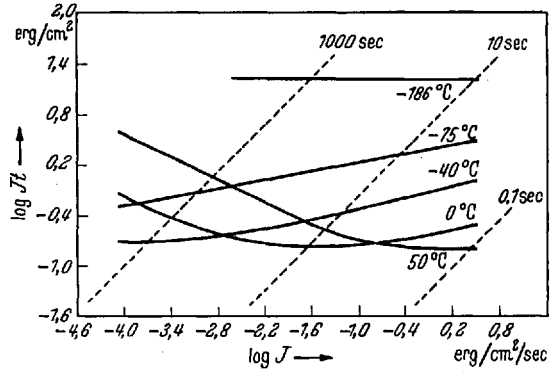


Abb. 19. Reziprozitätsdiagramme: Kurven konstanter Schwärzung im log It—log J-Diagramm bei verschiedenen Temperaturen. Die gestrichelten Linien bezeichnen „Orte" gleicher Belichtungszeit.

Später schlossen sich jedoch die Autoren (MOTT und GURNEY 1940) der Ansicht von WEBB und EVANS (1938 [2]) an, wonach das Versagen der Reziprozitätsregel bei niedrigen Intensitäten durch die thermische Unbeständigkeit der Keime im anfänglichen Stadium ihres Wachstums verursacht wird. Diese bewirkt, das bei schwacher Beleuchtungsstärke stabile Keime sehr langsam gebildet werden. Infolgedessen entstehen nur wenige Entwicklungskeime.

Die Reziprozitätsabweichungen bei niedrigen Intensitäten beschränken sich auf das anfängliche Stadium des Keimwachstums. Entsprechend ihrer Verursachung durch die langsame Bildung stabiler Subkeime lassen sie sich durch Anlegen eines Vorrats von solcher, d.h. eine kurzzeitige Vorbestrahlung mit hoher Intensität beseitigen (BURTON 1946, BURTON und BERG 1946).

Das Ansteigen des rechten Kurvenastes, d.h. die Reziprozitätsabweichungen bei hohen Intensitäten, erklärten GURNEY und MOTT (1938 [1]) mit der Trägheit der Zwischengitterionen. Hohe Beleuchtungsstärken

machen schneller Elektronen frei, als durch Anziehen von auf Zwischengitterplätzen befindlichen Ionen an den Sensibilitätszentren entladen werden können. Die Entladung vermag daher wie bei tiefen Temperaturen mit der Aufladung nicht Schritt zu halten. Infolgedessen ist bei vermehrter Rekombination von Elektronen und Bromatomen die Bildung von Keimsilber herabgesetzt, was wiederum die Schwärzung verringert.

Nach begründeten Vorstellungen verschiedener Autoren, insbesondere von BERG und BURTON (1946—49), steht das Versagen der Reziprozitätsregel bei hohen Intensitäten aber auch in Beziehung zur Verteilung und Dispersität der Keime. Bedingt doch — wie bereits auseinandergesetzt — das Mißverhältnis von Elektronen und Zwischengitterionen eine relative Vermehrung sowohl der Innenkeime gegenüber den Außenkeimen als auch der stabilen Subkeime gegenüber den Vollkeimen. Innenkeime und Subkeime sind aber bei der üblichen Entwicklung unwirksam und bedingen daher eine Herabsetzung der Schwärzung.

Die Reziprozitätsabweichungen bei hohen Intensitäten betreffen das spätere Stadium des Keimwachstums und beruhen auf der relativen Vermehrung der stabilen Subkeime gegenüber den Vollkeimen; demgemäß lassen sie sich durch Ergänzung der stabilen Subkeime zu Vollkeimen, d.h. Nachbestrahlung mit schwacher Lichtintensität ausgleichen (BEBG und BURTON 1948).

Es ist noch zu bemerken, daß der das Versagen der Reziprozitätsregel bei hohen Intensitäten darstellende Kurvenast in die Horizontale umbiegt, wenn zu sehr kleinen Belichtungszeiten übergegangen wird. Dann sind Elektronen- und Ionenvorgang infolge ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit getrennt und verlaufen praktisch nacheinander. Dies führt bei gleichen Lichtmengen zur gleichen Schwärzung, so daß der Reziprozitätssatz erfüllt ist (BERG 1940).

γ) Ein Temperatureinfluß auf die Gestalt der Reziprozitätsdiagramme ist nach den Ausführungen über den Temperatureffekt wiederum in zweifacher Hinsicht zu erwarten:

Die Abnahme von Anzahl und Beweglichkeit der Zwischengitterionen mit Fallen der Temperatur bedingt ein Auftreten des durch hohe Intensitäten bewirkten Versagens der Reziprozitätsregel bereits bei kleineren Lichtintensitäten als gewöhnlich. Infolgedessen rückt — wie auch in der Abb. 19 zu erkennen — die optimale Lichtintensität zu kleineren Werten von J.

Der Abfall der thermischen Energie hemmt aber auch den Zerfall der Keime in Elektronen und Silberionen. Die größere Stabilität der Keime bedingt dann einen Rückgang der Regelabweichungen bei niedrigen Intensitäten, also eine Abflachung der Kurve bei kleinen J-Werten wie qualitativ ebenfalls in der Abb. 19 zu erkennen ist.

Bei tiefen Temperaturen — wenn die Ionenbewegung eingefroren ist — sind ähnlich wie bei kurzzeitigen Belichtungen Elektronen- und Ionenprozeß voneinander getrennt. Dieser tritt erst beim Übergang zu Zimmertemperatur ein. Für die photographische Wirkung bestimmend ist wiederum nur die Anzahl der eingefangenen Elektronen. Infolgedessen ist bei gleichen Lichtmengen die Schwärzung dieselbe und der Reziprozitätssatz scheinbar erfüllt (WEBB und EVANS 1938 [2])

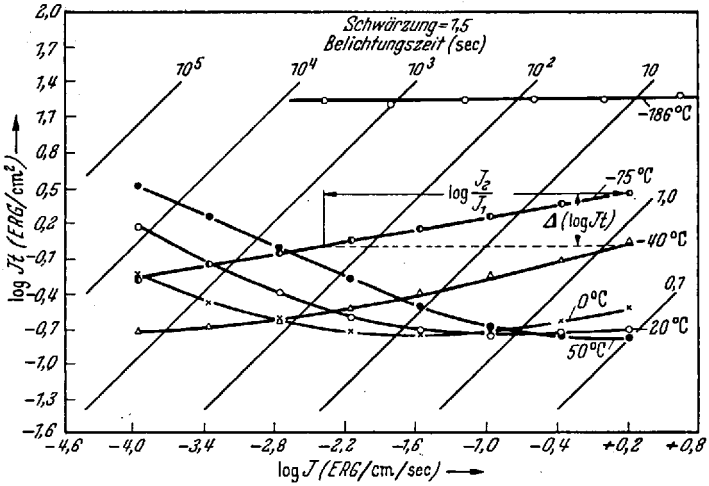


Abb. 20. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit aus dem Reziprozitätsdiagramm: Ersichtlich ist dasselbe $\Delta \log (Jt)$ sowohl dadurch erreichbar, daß bei konstanter Temperatur von einer kleineren Intensität J_1 zu einer größeren J_2, als auch dadurch, daß bei konstanter Intensität von der höheren Temperatur T_1 zu einer tieferen T_2 übergegangen wird.

δ) Es fehlte nicht an Versuchen zur quantitativen Auswertung von Reziprozitätsdiagrammen:

1. Nach GURNEY und MOTT beruhen sowohl die Erklärung der Temperaturabhängigkeit des latenten Bildes als auch die Deutung des Versagens der Reziprozitätsregel im Bereich hoher Intensitäten beide auf der gleichen Erscheinung, nämlich dem Mißverhältnis zwischen erzeugten Photoelektronen und angebotenen Zwischengitterionen. Wird von anderen Einflüssen abgesehen, so läßt sich ein und dieselbe Schwärzungsänderung im $\log (Jt) - \log J$-Diagramm sowohl dadurch erreichen, daß bei konstanter Temperatur von einer kleineren Intensität J_1 zu einer größeren J_2, als auch dadurch, daß bei konstanter Intensität von der höheren Temperatur T_1 zu einer tieferen T_2 übergegangen wird (vgl. Abb. 20). Von dieser doppelten Ausdrucksmöglichkeit Gebrauch machend, leitete WEBB (1942) die Beziehung

$$\log \frac{J_2}{J_1} = \frac{0{,}434\,\varepsilon}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{9}$$

ab. In dieser bedeutet k die BOLTZMANNsche Konstante und ε die bereits früher definierte Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit (s. S. 393). Einsetzen der experimentellen Daten für J_1 und J_2 sowie T_1 und T_2 lieferte $\varepsilon = 0{,}69$ eV. Übereinstimmung dieser Zahl mit dem direkt gemessenen Wert veranlaßte den Autor zu dem Schluß, daß das Versagen der Reziprozitätsregel bei hohen Intensitäten ausschließlich dem Ionenleitungseffekt zuzuschreiben sei.

2. Es lag nahe, eine ähnliche Schlußweise auf das Versagen des Reziprozitätssatzes und den Temperatureffekt bei niedrigen Intensitäten

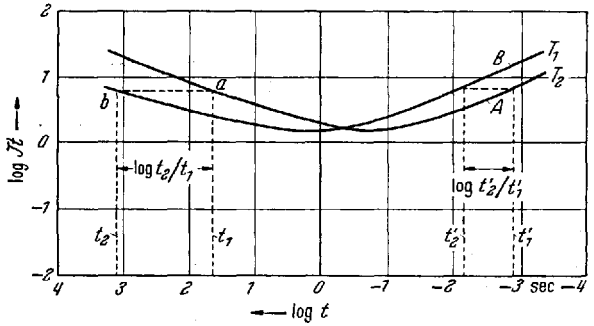


Abb. 21. Zur Berechnung der Energietiefe der Elektronenfallen: Ersichtlich ist dasselbe $\Delta \log (Jt)$ sowohl dadurch erreichbar, daß bei konstanter Temperatur von einer kürzeren Belichtungsdauer t_1 zu einer längeren t_2, als auch dadurch, daß bei konstanter Belichtungszeit von der höheren Temperatur T_1 zu einer tieferen T_2 übergegangen wird.

anzuwenden. Die Erklärung beider Erscheinungen basiert auf der Instabilität der Keime in den anfänglichen Stadien ihres Wachstums. Da bei extrem schwachen Intensitäten ein stabiler Subkeim in einer im Verhältnis zu seiner Bildungsdauer sehr kurzen Zeit (s. S. 400) zum Vollkeim wird, hängt die Schwärzung nur von der Zahl der während der Belichtung gebildeten stabilen Subkeime ab. Diese Zahl ist um so größer, je kleiner die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein eingefangenes Elektron seiner Potentialmulde in der Zeiteinheit entweicht. Da diese Wahrscheinlichkeit bei gegebener Schwärzung der Temperatur direkt, der Belichtungsdauer aber umgekehrt proportional ist, kann ein und dieselbe Schwärzungsänderung sowohl dadurch bewirkt werden, daß bei konstanter Temperatur von einer kürzeren Belichtungsdauer t_1 zu einer längeren t_2, als auch dadurch, daß bei konstanter Belichtungszeit von der höheren Temperatur T_1 zu einer tieferen T_2 übergegangen wird (vgl. Abb. 21). Durch Gleichsetzen der Wahrscheinlichkeiten zweier sich in dieser Weise unterscheidender Zustände gelangte WEBB (1950) zu der Gleichung:

$$\log \frac{t_1}{t_2} = \log \frac{J_2}{J_1} = \frac{0{,}434\,\varepsilon}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (10)$$

Diese Beziehung ist der für hohe Intensitäten mitgeteilten Relation äußerlich gleich. ε bedeutet jedoch hier die Energietiefe der Elektronenfallen. Einsetzen der Meßdaten ergab für das gesamte latente Bild $\varepsilon = 0{,}77$ eV und für das innere latente Bild $\varepsilon = 0{,}65$ eV.

Dieser Wert diente dem Versuch, die Anzahl der einem gerade stabilen Subkeim zukommenden Ag-Atom durch eine quantitative Analyse des Versagens der Reziprozitätsregel bei niedrigen Intensitäten zu bestimmen (WEBB 1950 [1, 2]). Der Gedankengang hierbei war folgender:

Die Instabilität des Subkeims im Anfangsstadium bedeutet, daß die Verbindung eines von einem Sensibilitätszentrum eingefangenen Elektrons mit einem zugewanderten Silberion nur beschränkte Lebensdauer hat. Damit aus einem instabilen ein stabiler Subkeim gebildet wird, muß innerhalb der mittleren Verweilzeit τ eines Elektrons in seiner Potentialmulde eine gewisse Mindestzahl s von Elektronen eingefangen werden. Die Anlagerung der Silberionen kann bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden, da bei niedrigen Intensitäten die vorhandenen Zwischengitterionen ausreichen, um ein eingefangenes Elektron sofort zu neutralisieren. Der Aufbau eines gerade stabilen Subkeims läßt sich dann als eine Folge von Einzelereignissen innerhalb einer kritischen Zeit betrachten. Dabei stellt ein Einzelereignis den Übergang eines Elektrons auf einen Reifkeim dar. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen kann jedoch statt dieses Vorgangs die Absorption eines Lichtquants durch das Korn gesetzt werden. Dann läßt sich die Ermittlung der zur Bildung eines stabilen Subkeims erforderlichen Silberatome auf die Aufgabe zurückführen, die Anzahl der zur Bildung eines solchen Keims erforderlichen Quanten zu bestimmen.

Die Lösung dieser Aufgabe bediente sich einer Betrachtungsweise, die der bei der mathematischen Analyse der Schwärzungskurve angewandten ähnlich ist:

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn von den y während der Belichtungszeit t durchschnittlich absorbierten Quanten innerhalb τ die Anzahl r erhält, und damit auch der Bruchteil von Körnern, der von den y während t durchschnittlich absorbierten Quanten innerhalb τ die Anzahl r erhält, sind mittels von Silberstein abgeleiteten Formeln berechenbar. Summation über alle r von einem vorgegebenen $r = s$ bis $r = \infty$ ergibt dann den Bruchteil K/N von Körnern, der von den y während t durchschnittlich absorbierten Quanten innerhalb τ *mindestens* s erhält. Wäre nun s zufällig die Mindestzahl der zur Bildung eines stabilen Subkeims erforderlichen Quanten, so gäbe K/N den Bruchteil der Körner mit einem stabilen Subkeim und — da bei niedrigen Intensitäten ein stabiler Subkeim in einer im Verhältnis zu seiner Bildungsdauer sehr kurzen Zeit zum Vollkeim wird (s. S. 400) — auch den Bruchteil der entwickelbaren Körner an.

Um nun s zu finden, beschritt man — dem früheren Vorgehen prinzipiell entsprechend, wenn auch im einzelnen davon abweichend — den Weg, auf Grund vorgegebener s-Werte hypothetische Schwärzungskurven und daraus hypothetische Reziprozitätsdiagramme zu konstruieren, um aus letzteren durch Vergleich mit den experimentell ermittelten Diagrammen den tatsächlichen Wert von s zu finden. Im einzelnen geschah dies in folgender Weise:

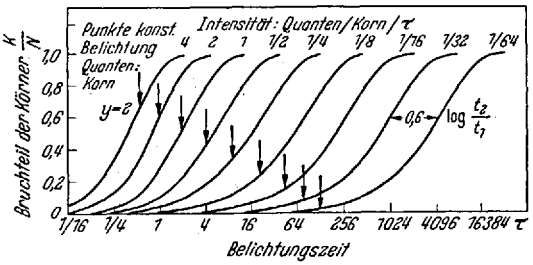


Abb. 22. Zur Ermittlung der Anzahl Silberatome eines gerade stabilen Keims. Hypothetische Kurven des zeitlichen Verlaufs der Schwärzung, für $s=2$ und von Kurve zu Kurve um die Hälfte fallende Lichtintensität berechnet.

τ ergab sich aus der Beziehung

$$\frac{1}{\tau} = \nu\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (11)$$

in der $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ die BOLTZMANN-Wahrscheinlichkeit, den Energieberg ε zu überwinden, und ν die — hier zahlenmäßig aus Analogiebetrachtungen gewonnene — Stoßfrequenz der Elektronen mit der Potentialwand bedeuten.

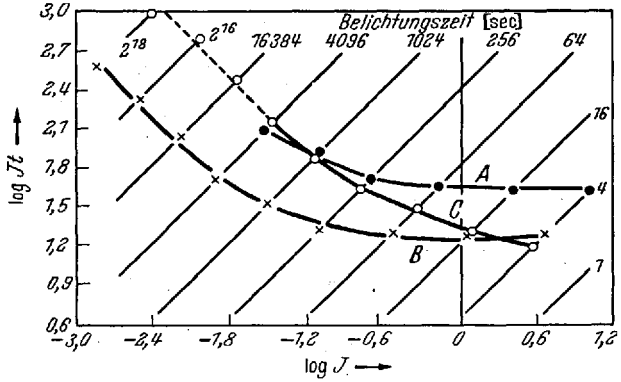


Abb. 23. Zur Ermittlung der Anzahl Silberatome eines gerade stabilen Keims. Kurven konstanter Schwärzung im Grenzbereich kleiner Intensitäten in $\log(Jt)$ — $\log J$-Darstellung, experimentell ermittelt. — A oberflächliches; B totales; C inneres latentes Bild.

Kurven für den zeitlichen Verlauf der Schwärzung wurden konstruiert, indem der Bruchteil K/N der mindestens s Quanten innerhalb τ absorbierenden Körner als Funktion der Belichtungszeit aufgetragen wurde.

In einem Satz derartiger Kurven mit jeweils um die Hälfte fallender Lichtintensität (Abb. 22 für den Fall $s=2$) nahm der Abstand zweier benachbarter Kurven — bei logarithmischer Zeitrechnung: $\log t_2/t_1$ — mit fallender Intensität einen Grenzwert an. Aus diesem ließ sich die bei kleinen Intensitäten angestrebte Grenzneigung Kurven gleicher Schwärzung im $\log(Jt)$—$\log J$-Diagramm berechnen:

Wäre die Reziprozitätsregel erfüllt, müßte beim Übergang von einer Kurve zum Punkt gleicher Schwärzung — d.h. mit gleichem K/N — der nächst benachbarten Kurve halber Intensität der Abstand $\log t_2/t_1 = \log 2 = 0{,}3$ sein. Der Betrag, um den aber $\log t_2/t_1$ größer als 0,3 ist, entspricht der Zunahme der Belichtungszeit, die erforderlich ist, um bei halber Intensität die gleiche photographische Wirksamkeit zu erzielen. Daraus läßt sich $\Delta \log Jt/\Delta \log J$ berechnen, womit die Grenzneigung der Kurve konstanter Schwärzung im $\log(Jt)$—$\log J$-Diagramm gegeben ist.

Austesten desjenigen Wertes von s, der die gleiche Neigung wie die entsprechende experimentell bestimmte Kurve (Abb. 23) ergab, lieferte $s = 2$.

Danach wären zwei Ag-Atome zur Bildung eines stabilen Subkeimes erforderlich. Auf die Übereinstimmung dieser Zahl mit anderweitig gewonnenen Ergebnissen (KATZ 1949) wurde bereits hingewiesen.

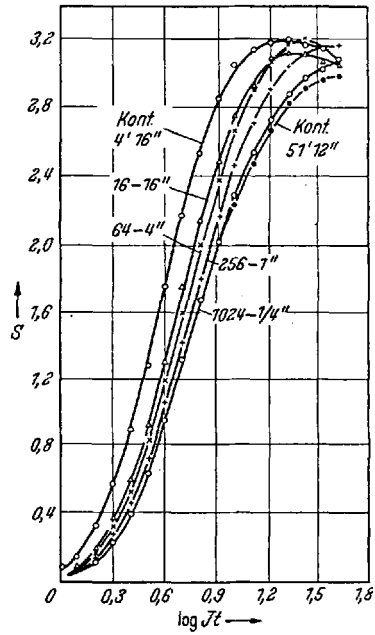


Abb. 24. Schwärzungskurven für kontinuierliche und intermittierende Belichtungen bei 20° C. Links außen: Kurve für kontinuierliche Belichtung. Mitte: Kurven für intermittierende Belichtungen mit einer von 4 auf 1024 zunehmenden Anzahl von Dunkelpausen. Rechts außen: Kurve für kontinuierliche Belichtung mit gemittelter Belichtungszeit.

c) Der Intermittenzeffekt. Wird dieselbe Lichtmenge bei konstanter Intensität einmal kontinuierlich und das andere Mal intermittierend — d.h. in einzelnen Lichtblitzen — aufgestrahlt, so kann die Schwärzung in beiden Fällen gleich sein. Sie kann aber auch im Intermittenzversuch kleiner oder größer als im kontinuierlichen Versuch sein. Dann spricht man von einem Intermittenzeffekt. Bei diesem liegt die Schwärzung zwischen derjenigen zweier kontinuierlicher Belichtungen, von dem die eine dem zuvor beschriebenen Versuch dieser Art entspricht, und die andere mit einer über Hell- und Dunkelpausen des Intermittenzversuchs gemittelten Intensität auf dessen Dauer erfolgt. Und zwar nähert sich die Schwärzung im Intermittenzversuch mit wachsender Frequenz der Lichtblitze der Schwärzung bei kontinuierlicher Bestrahlung mit gemittelter Intensität (Abb. 24).

Die Erklärung des Intermittenzeffekts beruht einerseits auf der quantenhaften Natur des Lichts und andererseits auf dem Versagen der Reziprozitätsregel. Die quantenhafte Struktur des Lichts bedingt, daß eine intermittierende Belichtung mit zunehmender Frequenz der Lichtblitze in eine kontinuierliche Belichtung übergeht. Da dieser jedoch eine geringere Intensität als der vorgegebenen Bestrahlung zukommt,

macht sich das Versagen der Reziprozitätsregel in Abweichungen der Schwärzung gegenüber derjenigen der vorgegebenen Belichtung nach größeren oder kleineren Werten bemerkbar (WEBB 1941 [2]).

d) HERSCHEL- und DEBOT-Effekt. α) Bei einer Aufnahme mit blauem Licht auf gegen Rot und Ultrarot nicht sensibilisiertem Material entsteht in normaler Weise ein latentes Bild. Wird es vor seiner Entwicklung mit rotem oder ultrarotem Licht nachbestrahlt, so ist die entwickelte Schwärzung gegenüber dem nicht nachbestrahlten Bild herabgesetzt. Diese Bildschwächung wird nach ihrem Entdecker als HERSCHEL-Effekt bezeichnet. Es liegt nahe, die Erscheinung auf eine Veränderung des primär entstandenen latenten Bildes durch die Rotlichtbehandlung zurückzuführen. Ein tieferes Verständnis des Effektes ergibt sich aus folgendem:

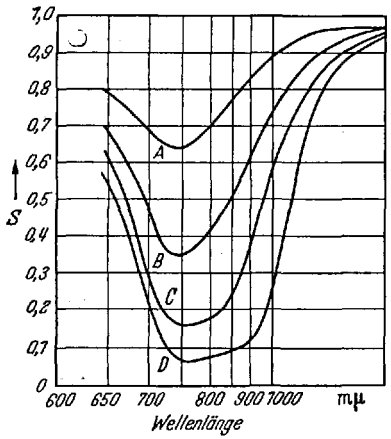


Abb. 25. Spektrale Verteilung des HERSCHEL-Effekts. Die Abszisse mißt die Wellenlänge der ausbleichenden Strahlung, die Ordinate die nach dem Ausbleichen gefundene Schwärzung. Die verschiedenen Kurven entsprechen von *A* nach *D* zunehmenden Beträgen der ausbleichenden Strahlung.

Wie bereits berichtet, kommt dem latenten Bild eine Absorptionsbande zwischen 600 und 1000 mμ mit einem Maximum bei etwa 700 mμ zu (Abbildung 2): Die Ausbleichbarkeit der dieser Bande entsprechenden und in Krystallen genügender Dicke beobachtbaren Verfärbung mit rotem oder ultrarotem Licht veranlaßte HILSCH und POHL, diesen Vorgang mit dem HERSCHEL-Effekt zu identifizieren.

Diese Auffassung unterstützten Messungen von BARTELT und KLUG (1934), nach denen sich der Spektralbereich des HERSCHEL-Effekts mit der Absorptionsbande des latenten Bildes und die das Bild am stärksten schwächende Wellenlänge mit derjenigen des Bandenmaximums deckt (Abb. 25).

Indessen bestand Unklarheit über die Natur der Vorgänge, die mit der Lichtabsorption durch die Farbzentren und dem Ausbleichprozeß verbunden sind. Man diskutierte zeitweilig die Möglichkeit, die den Farbzentren zugrunde liegenden Silberkeime als gedämpfte HERTZsche Oszillatoren zu behandeln, welche mit den absorbierten Wellenlängen in Resonanz stehen. Die Breite der Bande wurde als Überlagerungseffekt der Schwingungen einer Vielzahl von Silberpartikeln verschiedener Größe gedeutet. Ein genaueres Verständnis der Tatsachen bahnte sich jedoch auf diese Weise nicht an. Insbesondere war die tatsächliche

Größe der Silberkeime mit der Theorie der Resonanzabsorption nicht zu vereinbaren.

GURNEY und MOTT (1938 [1] und 1940) gaben eine zwanglosere Erklärung des HERSCHEL-Effekts. Danach entspricht der Absorption roten oder ultraroten Lichts ein Übergang von Elektronen aus dem vollbesetzten Energieband metallischen Silbers ins Leitfähigkeitsband von AgBr, wobei zunächst offenbleiben soll, ob die ins Leitfähigkeitsband geworfenen Elektronen mit Halogenatomen rekombinieren oder an anderer Stelle — eventuell an dem Entwickler schwer zugänglichen Stellen im

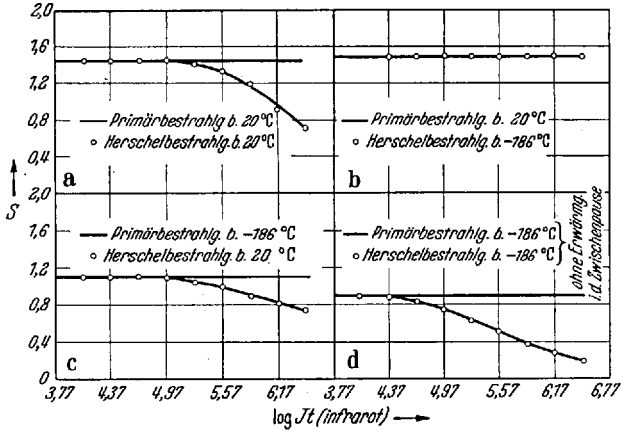


Abb. 26a—d. HERSCHEL-Effekt bei verschiedenen Temperaturen. S Schwärzung nach der Primär- bzw. HERSCHEL-Bestrahlung; Jt Lichtmenge der HERSCHEL-Bestrahlung.

Inneren des Korns — neue Keime aufbauen. Der Abgabe eines Elektrons folgt die Abwanderung eines Silberions ins Zwischengitter. Auf diese Weise geht scheinbar ein Abbau der Silberkeime, d.h. des latenten und damit auch des sichtbaren Bildes, vor sich. In dieser Beschreibung wird die Breite der Absorptionsbande darauf zurückgeführt, daß die zur Überführung eines Elektrons in das umgebende Bromsilber erforderliche Energie bei unterschiedlicher Keimgröße verschieden groß ist.

Diese Vorstellung, nach welcher der HERSCHEL-Effekt — ebenso wie das latente Bild — durch einen zweigleisigen Vorgang, einen primären Elektronen- und einen sekundären Ionenprozeß, zustande kommt, belegten Arbeiten von WEBB und EVANS (1938 [1]) über die Temperaturabhängigkeit des HERSCHEL-Effekts:

In den der Veranschaulichung dieser Versuche dienenden Abb. 26a—d und Abb. 27 ist jeweils der Logarithmus der Rotbelichtungsdauer als Abszisse und die Schwärzung als Ordinate aufgetragen; eine Parallele zur Abszissenachse entspricht der Schwärzung ohne Nachbestrahlung.

Aus den Abb. 26a–c geht hervor, daß der HERSCHEL-Effekt ausbleibt, wenn die Rotlichtbestrahlung bei tiefer Temperatur erfolgt. Dieses Verhalten wird durch das Einfrieren der für das Auftreten eines HERSCHEL-Effekts unerläßlichen Ionenbewegung bei tiefen Temperaturen erklärt.

Abb. 26d zeigt, daß der HERSCHEL-Effekt hingegen auftritt, wenn sowohl die Bestrahlung mit weißem als auch die mit rotem Licht bei tiefer Temperatur erfolgen und im Intervall zwischen beiden die Temperatur auf −186° C gehalten wird.

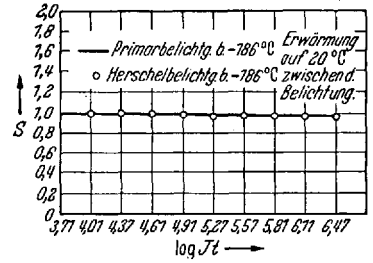


Abb. 27. Fehlen eines HERSCHEL-Effekts bei intermittierender Belichtung mit Erwärmung in den Dunkelpausen. S Schwärzung nach der Primär- bzw. HERSCHEL-Bestrahlung; Jt Lichtmenge der HERSCHEL-Bestrahlung.

Aus Abb. 27 folgt, daß kein HERSCHEL-Effekt beobachtet wird, wenn bei Ausführen des gleichen Versuchs im Intervall auf Zimmertemperatur erwärmt wird.

Das unterschiedliche Ergebnis — Fehlen eines HERSCHEL-Effekts bei Erwärmung und Auftreten des Effekts bei Unterlassen derselben — wurde so erklärt:

Das bei −186° C gebildete „potentielle" latente Bild, dargestellt durch von Sensibilitätszentren eingefangenen Elektronen, kann selbst bei tiefen Temperaturen noch abgebaut werden; bedarf es doch hierzu nur des wenig temperaturabhängigen Elektronenprozesses. Hingegen ist das in der Erwärmungsphase aus dem potentiellen durch Anziehen von Silberionen gebildete stabile latente Bild bei tiefen Temperaturen nicht mehr auflösbar; denn hierzu bedarf es außer des Elektronenprozesses noch der temperaturgebundenen Ionenwanderung.

Daß der HERSCHEL-Effekt geringere Mengen Rotlicht erfordert, wenn der ganze Vorgang einschließlich der Zwischenpause bei tiefen Temperaturen erfolgt (WEBB und EVANS 1938 [1], BERG 1939), wurde dahin gedeutet, daß hier noch Bromatome im Krystall vorhanden sind, mit denen die Elektronen rekombinieren (MOTT und GURNEY 1940).

Über den Verbleib der während der Nachbestrahlung freigemachten Elektronen und Silberionen gab die Entdeckung des DEBOT-Effekts Auskunft:

β) Wie erwähnt, kann das äußere latente Bild durch Chromsäurebehandlung ausgelöscht werden. Der DEBOT-Effekt besteht darin, daß eine in dieser Weise vorbehandelte photographische Schicht bei alleiniger Oberflächenentwicklung erneut eine Schwärzung zeigt, wenn zuvor mit rotem oder ultrarotem Licht nachbestrahlt wird.

Diese Erscheinung ist nach HAUTOT (1949) so zu verstehen, daß die Wirkung der Nachbestrahlung mit in bezug auf Bromsilber unwirksamem

— „inaktinischem" — Licht zu einer Neuverteilung der dem inneren latenten Bild zukommenden Neutralsilbermenge führt. Der Vorgang wird im einzelnen wiederum durch den beschriebenen zweigleisigen Prozeß erklärt.

Daß es sich beim DEBOT-Effekt um eine Umdispergierung unter Übertragung von Latentsilber des inneren latenten Bildes an die Kornoberfläche handelt, bekräftigte noch die von DEBOT vorgenommene Untersuchung der spektralen Abhängigkeit des Effekts. Die hierbei gefundenen Kurven bedecken den gleichen Spektralbereich und haben bei der gleichen Wellenlänge ein Extremum wie die von BARTELT und KLUG für den HERSCHEL-Effekt gemessenen Kurvenzüge (Abb. 28).

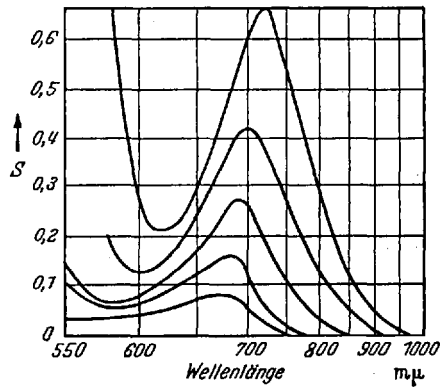


Abb. 28. Spektrale Verteilung des DEBOT-Effekts. Die Abszisse mißt die Wellenlänge der den Effekt auslösenden Strahlung, die Ordinate die nach der Bestrahlung gefundene Schwärzung. Die verschiedenen Kurven entsprechen unterschiedlichen Strahlungsbeträgen.

Die mit dem DEBOT-Effekt verbundene Abnahme der Silbermenge des inneren zugunsten des Aufbaus eines äußeren latenten Bildes zeigt die enge Beziehung zwischen DEBOT- und HERSCHEL-Effekt und erklärt diesen als die Folge einer Übertragung von Silber des äußeren latenten Bildes ins Krystallinnere. Der HERSCHEL-Effekt beruht also nicht auf einer Abnahme der Masse des Latentsilbers, sondern lediglich auf einer anderen Verteilung, welche die Menge des entwickelbaren zugunsten des der Entwicklung entzogenen Silbers verringert.

KORNFELD (1949) untersuchte die Abhängigkeit des HERSCHEL-Effekts einerseits von der Primärbelichtung und andererseits von der nach dieser bis zur Rotbelichtung verstrichenen Zeit. Hierbei ergaben gleiche Lichtmengen für schwache Primärintensitäten einen kleineren HERSCHEL-Effekt als für große Intensitäten. Dieser Befund weist auf eine schlechtere Dispergierbarkeit der bei geringen Beleuchtungsstärken gebildeten Entwicklungskeime hin und wird damit gedeutet, daß — wie bereits berichtet — bei schwachen Intensitäten weniger, aber dafür größere Entwicklungskeime entstehen als bei stärkeren Intensitäten. Die Entdeckung der Autorin, daß der HERSCHEL-Effekt bei späterer kleiner als bei alsbaldiger Nachbestrahlung ist, findet ihre Deutung in einem Wachstum der Keime noch nach beendeter Belichtung.

So war das Studium von HERSCHEL- und DEBOT-Effekt besonders geeignet, ins einzelne gehende Kenntnisse über die Entstehung des latenten Bildes zu vermitteln.

e) Der WEINLAND-Effekt. Die Erscheinung, daß eine kurzzeitige Vorbestrahlung mit diffusem Licht hoher Intensität für eine nachfolgende Belichtung mäßiger Intensität „sensibilisierend" wirkt, heißt WEINLAND-Effekt. Dieser beruht — in der Terminologie von BURTON und BERG — auf der Anlegung eines Vorrats von Subkeimen, auf denen die Hauptbelichtung aufbauen kann.

Wenn von der „bildverstärkenden" Wirkung einer Nachbestrahlung mit diffusem Licht schwacher Intensitäten gesprochen wird, ist die Betrachtungsweise lediglich umgekehrt. Es handelt sich hierbei um die nachträgliche Ergänzung des während der Primärbelichtung gebildeten Subbildes zum Vollbild (BURTON 1946, BURTON und BERG 1946).

f) Der CLAYDEN-Effekt. Die Erscheinung, daß eine sehr kurzzeitige Belichtung mit sehr starker Intensität für eine darauffolgende Belichtung desensibilisierend wirkt, heißt CLAYDEN-Effekt. Dieser wird vorzugsweise bei Blitzaufnahmen beobachtet, wenn der eigentlichen Aufnahme eine diffuse Nachbelichtung durch einen zweiten Blitz folgt. Dann erscheint der Blitz hell auf dunklem Grund, während er sich sonst dunkel vom hellen Grund abhebt. Röntgenstrahlen, Radiumstrahlen und scherender Druck haben die gleiche Wirkung wie kurzzeitige Vorbelichtung sehr hoher Intensität.

Bereits LÜPPO-CRAMER (1936) nahm an, daß der Effekt dadurch zustande kommt, daß bei hoher Intensität Innenkeime angelegt werden, welche die so affizierten Körner gegen die Nachbelichtung desensibilisieren.

Die Erscheinung erklärt sich im Rahmen der GURNEY-MOTTschen Theorie in folgender Weise: Während der Belichtung mit sehr hoher Intensität entstehen — wie bereits beschrieben — zahlreiche Innenkeime. Diese treten während der sekundären Exposition mit den oberflächlichen Elektronenfallen in wirksame Konkurrenz, so daß nur ein schwaches äußeres latentes Bild entsteht (BERG, MARRIAGE und STEVENS 1941).

WEINLAND- und CLAYDEN-Effekt widersprechen sich scheinbar. Die verschiedene Wirkung der Vorbestrahlung hängt jedoch von deren unterschiedlichem Intensitätsgrad ab. Die Vorbedingungen für den CLAYDEN-Effekt sind erst bei erheblich höheren Intensitäten gegeben, als für den WEINLAND-Effekt erforderlich sind (BERG und BURTON 1948).

g) Der SABATTIER-Effekt. Vorübergehende Unterbrechung der Entwicklung einer normalen photographischen Aufnahme durch eine gleichförmige Nachbestrahlung mit aktinischem Licht ruft unter geeigneten Umständen einen SABATTIER-Effekt hervor. Der bereits seit 100 Jahren bekannte und nach seinem Entdecker benannte Effekt besteht in einer Vertauschung der Helligkeitsrelationen des Negativs derart, daß dieses als Positiv erscheint. In Abb. 29 bezeichnet *n* die normale

Schwärzungskurve, s hingegen eine „SABATTIER-Kurve" in Abhängigkeit von der Vorbelichtung. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, tritt ein SABATTIER-Effekt nur bei mäßig belichteten photographischen Aufnahmen auf.

Ältere Theorien (s. ARENS 1949 [1]) erblickten in dem SABATTIER-Effekt teils einen „Kopiereffekt", der durch Kopie des während der Vorentwicklung in den obersten Schichten gebildeten Negativs auf die darunter liegenden Schichten zustande kommt, und teils einen „Desensibilisationseffekt", der durch Desensibilisierung der anentwickelten AgBr-Körner gegen die Nachbelichtung bewirkt wird.

Im Rahmen der Desensibilisationstheorie bestanden über die Ursache der Desensibilisation wiederum verschiedene Auffassungen:

Eine bereits von LÜPPO-CRAMER vertretene Ansicht war, daß während der Vorentwicklung gebildetes und an der Kornoberfläche adsorbiertes Silber die Empfindlichkeitsabnahme der anentwickelten Körner verursache.

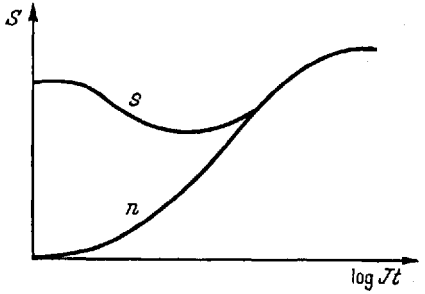


Abb. 29. Der SABATTIER-Effekt in schematischer Darstellung. n Normale Schwärzungskurve; s Schwärzungskurve des SABATTIER-Effekts, dargestellt als Funktion der Vorbelichtung Jt.

STEVENS und NORRISH (1938) nahmen an, daß von den anentwickelten Körnern Silber auf die benachbarten vom Entwickler nicht angegriffenen Körner übergehe und hier Silberkeime bilde; diese sollten dann während der Nachbelichtung bei ein und demselben Korn infolge ihrer großen Anzahl als Elektronenfänger — im Sinne der GURNEY-MOTTschen Theorie — in Konkurrenz mit den seltenen Reifkeimen treten, ohne jedoch genügend Zwischengittersilberionen anzulagern, um entwickelbar zu werden. Infolgedessen wären die an vorbelichteten Stellen gelegenen, aber noch nicht anentwickelten Körner gegen die Nachbelichtung desensibilisiert.

Nach Anschauungen von ARENS (1949 [2]) erfolgt die Desensibilisation dadurch, daß gewisse Körner, von dem Autor „SABATTIER-Körner" genannt, primär nur Innenkeime bilden. Diese werden bei der Vorentwicklung noch verstärkt, so daß sie bei der Nachbelichtung wirksame Elektronenfallen im Sinne der GURNEY-MOTTschen Theorie darstellen, ohne jedoch bei der Nachentwicklung eine Schwärzung der in dieser Weise affizierten SABATTIER-Körner zu veranlassen. Gleichzeitig hebt aber die Vorentwicklung auch die Eigenschaft der SABATTIER-Körner, nur Innenkeime anzulegen, durch Bildung oberflächlicher Elektronenfallen auf, so daß die noch nicht affizierten SABATTIER-Körner während

der Nachbelichtung oberflächliche Entwicklungskeime bilden, die zu neuer Kornschwärzung führen.

Die zur Bildumkehr führenden Verhältnisse veranschaulicht ein von ARENS angegebenes Schema (Abb. 30):

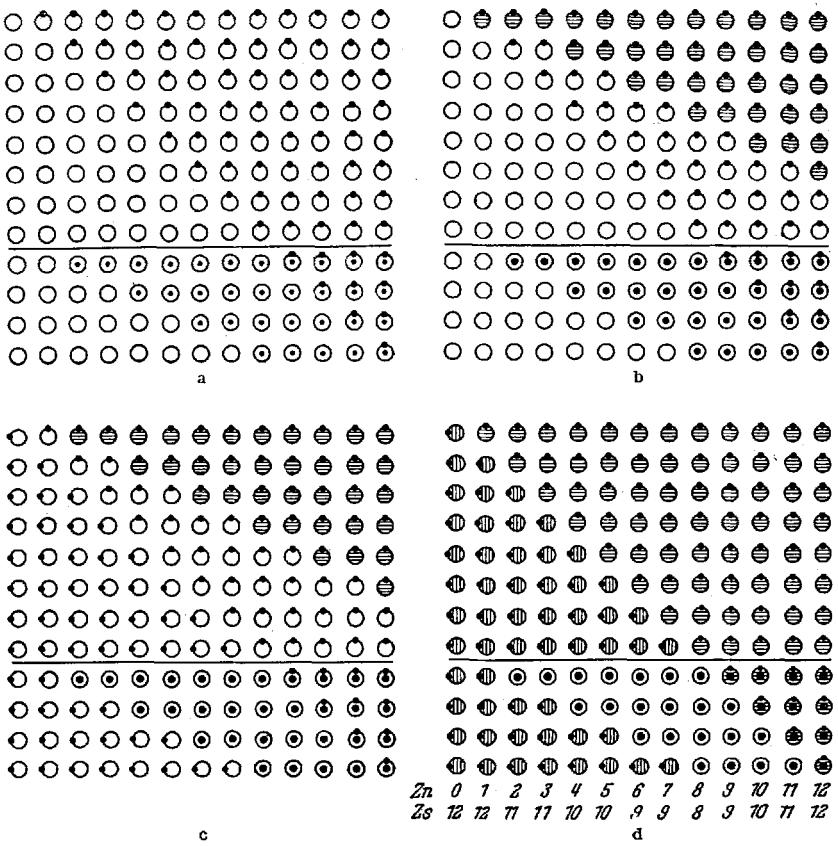


Abb. 30a—d. Darstellung der Theorie des SABATTIER-Effekts (s. Text). a Vorbelichtung; b Vorentwicklung; c Nachbelichtung; d Nachentwicklung.

Oberhalb des Strichs befinden sich die normalen — Oberflächenkeime anlegenden — Körner, unterhalb die Innenkeime anlegenden SABATTIER-Körner. Ein peripherer Punkt bezeichnet einen Oberflächen-, ein zentraler Punkt einen Innenkeim. Schraffierung deutet Entwicklung an. Die verschiedenen Kolumnen entsprechen dem zeitlichen Fortschritt der einzelnen Phasen.

a) *Vorbelichtung:* Es wird angenommen, daß mit fortschreitender Belichtung bei den normalen Körnern von Kolumnen zu Kolumnen ein weiteres Korn einen Oberflächenkeim anlegt, bei den SABATTIER-Körnern aber zur Anlegung eines Innenkeims die doppelte Zeit erforderlich ist. In späteren Stadien können SABATTIER-Körner mit Innenkeimen auch Oberflächenkeime bilden.

b) *Vorentwicklung:* Teilweise Entwicklung der Körner mit Oberflächenkeimen und Verstärkung der Innenkeime.

c) *Nachbelichtung:* Ablegen von Oberflächenkeimen auf den noch nicht affizierten Körnern (Oberflächenkeime durch seitlichen Punkt gekennzeichnet) und Verstärkung der Innenkeime.

d) *Nachentwicklung:* Entwicklung aller noch nicht entwickelten Körner mit Oberflächenkeimen. Infolge Nachbelichtung entwickelte Körner senkrecht schraffiert. Getrenntes Zusammenziehen der infolge der Vorbelichtung und der SABATTIER-Behandlung entwickelten Körner liefert die Zahlen Z_n und Z_s.

Die Zahlen Z_n und Z_s ergeben als Funktion der Belichtung dargestellt (Abb. 31), die normale Schwärzungskurve und die SABATTIER-Kurve.

Der absteigende Teil der SABATTIER-Kurve erklärt sich durch eine Zunahme der Körner mit Innenkeimen bei fortschreitender Belichtung, der Übergang der SABATTIER- in die normale Schwärzungskurve durch das zusätzliche Auftreten von Oberflächenkeimen auf Körnern mit Innenkeimen bei länger währender Exposition.

Der Autor verifizierte die Theorie durch das Experiment (ARENS 1949 [3]). Die Existenz von Innenkeimen war durch frühere Untersuchungen, insbesondere von HAUTOT und Mitarbeitern (s. S. 404) zur Genüge dargetan.

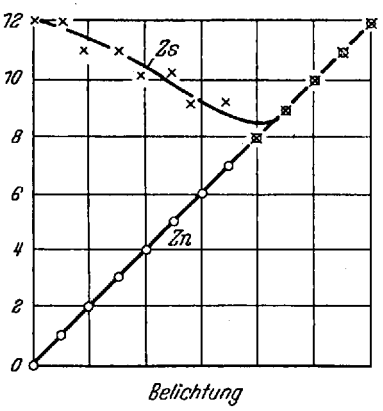


Abb. 31. Normale Schwärzungskurve und SABATTIER-Kurve aus Abb. 30 berechnet.

Die Verstärkung der Innenkeime durch die Vorentwicklung setzt eine „latente Innenkornentwicklung" (ARENS 1950) voraus, bei der die Innenkeime entwickelt werden, ohne daß der Entwickler mit ihnen in Berührung kommt. Die experimentell belegte Vorstellung weist auf die Bedeutung der GURNEY-MOTTschen Theorie für die Entwicklung hin.

h) Der ALBERT-Effekt. Die Erscheinung, daß eine vorbelichtete Schicht nach Wegätzen des oberflächlichen latenten Bildes bei diffuser Nachbestrahlung ein Bild mit vertauschten Helligkeitsrelationen ergibt, heißt ALBERT-Effekt. Dieser ist dadurch zu erklären, daß die nach Zerstörung des oberflächlichen latenten Bildes zurückbleibende Innenkeime ihre Träger gegen eine Nachbelichtung desensibilisieren, wie bereits LÜPPO-CRAMER (1938) erkannte. Die GURNEY-MOTTsche Theorie macht das verständlich: Bei Körnern mit Innenkeimen wachsen lediglich diese als tiefe Elektronenfallen; Körner ohne Innenkeime legen jedoch bevorzugt Oberflächenkeime an. Da die Entwicklung hauptsächlich an den Oberflächenkeimen ansetzt, kommt es zur Bildumkehr.

i) Solarisation. Die bei manchen Emulsionen beobachtbare Abnahme der Schwärzung im Bereich der Überexposition (vgl. Abb. 1) wird

Solarisation genannt. Gewöhnlich ist nur das äußere latente Bild solarisierbar, das innere nicht (vgl. Abb. 17). Auf diese Weise erklärt sich die „zweite Umkehr" der Schwärzungskurve (s. S. 380) als Überlagerung der Schwärzungskurven des äußeren und des inneren latenten Bildes (s. BERG 1947, KELLER und MAETZIG 1948). Nach neueren Untersuchungen umfaßt die Solarisation unter gewissen Bedingungen auch das innere latente Bild.

Die Solarisation hat bisher keine einheitliche Deutung gefunden. Es werden folgende Theorien diskutiert:

α) *Die Regressions- oder Rebrominierungstheorie.* Danach ist die Anzahl der im Innern des Korns gebildeten und durch Ladungsaustausch an die Oberfläche gelangten Bromatome bei Überbelichtung zu groß, um von der Gelatine bzw. in dieser enthaltenem Wasser ganz gebunden zu werden. Infolgedessen vereinigen sich die Photolyseprodukte teilweise wieder. Dabei werden nach bestehenden Vorstellungen die Entwicklungskeime mit einem Bromsilberhäutchen umgeben, das den Zutritt solcher Entwickler hemmt, die AgBr nicht oder nur langsam lösen (s. LÜPPO-CRAMER 1938, WEBB und EVANS 1940).

Dieser Deutung entspricht, daß Solarisation nicht beobachtet wird, wenn die Emulsion Halogenacceptoren oder der Entwickler typische AgBr-Lösungsmittel wie Thiosulfat enthält, wohingegen bei Fehlen solcher Solventien im Entwickler der Effekt besonders leicht eintritt. Für die Rebrominierung spricht auch, daß gewöhnlich nur das äußere nicht aber das innere latente Bild solarisiert wird (BERG, MARRIAGE und STEVENS 1941).

β) *Die Sperrschichttheorie.* Diese besagt, daß die an den Oberflächenkeimen beginnende Entwicklung bei starker Belichtung das Korninnere mit einer Hülle metallischen Silbers umgibt, welche die weitere Entwicklung blockiert.

Für die gegenwärtig von HAUTOT und Mitarbeitern vertretene Theorie sprechen die Abnahme der Solarisation bei längerer Entwicklung, die Deutbarkeit der „zweiten Umkehr" als zunehmende Entwickelbarkeit des „tiefen" inneren latenten Bildes und ähnliche Befunde. Dagegen spricht die Wirkung von Halogenacceptoren und AgBr-Lösungsmittel enthaltenden Entwicklern (HAUTOT und Mitarbeiter s. HAASE 1949).

γ) *Die Coagulationstheorie.* Diese sieht die Ursache der Solarisation in stärkerer Coagulation und — dadurch bedingt — verminderter katalytischer Wirkung des Latantsilbers.

Die Theorie stützt sich auf die Beobachtung, daß im Solarisationsgebiet trotz Schwärzungsabnahme die Menge des photolytisch gebildeten Silbers zunimmt, sowie die auch bei kolloidalen Lösungen beobachtete Abnahme der katalytischen Wirkung von einer bestimmten Teilchen-

größe an. Sie vermag jedoch die Wirkung von Halogenacceptoren und AgBr-Solventien enthaltenden Entwicklern nicht zu erklären.

Die Solarisation ist in charakteristischer Weise temperaturabhängig (Abb. 32): Sie wird bei sinkender Temperatur vorerst stärker, um aber dann wieder abzunehmen und bei tiefen Temperaturen ganz zu verschwinden.

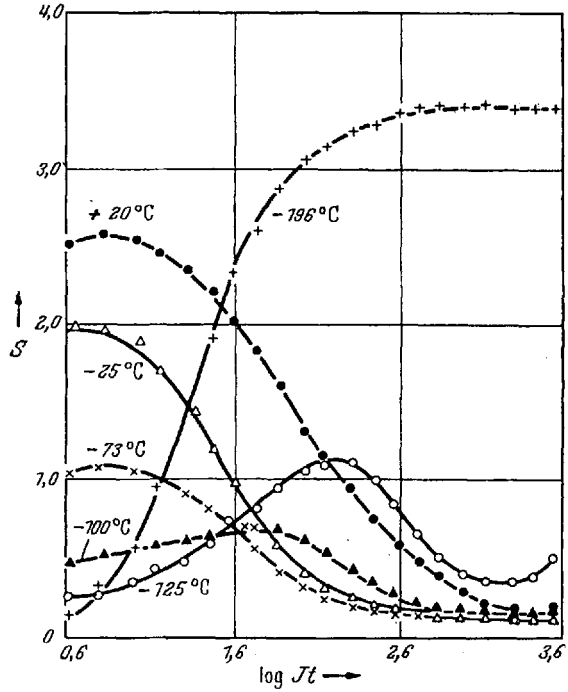


Abb. 32. Schwärzungskurven im Gebiet der Solarisation für verschiedene Temperaturen.

Vom Standpunkt der Regressionstheorie läßt sich die Aufhebung der Solarisation bei tiefen Temperaturen dahin deuten, daß in diesem Bereich die Wiedervereinigung der Photolyseprodukte sehr langsam vor sich geht und das Brom, ohne mit Silber reagiert zu haben, wegdiffundiert. Die gleiche Betrachtungsweise erklärt die anfängliche Zunahme der Solarisation bei sinkender Temperatur damit, daß die Acceptorreaktion Brom—Gelatine einen größeren Temperaturkoeffizienten hat als die Rebrominierung (Webb und Evans 1940).

j) Sensibilisation. Es wird zwischen „chemischer" und „optischer" Sensibilisation unterschieden.

Chemische Sensibilisation liegt vor, wenn die Höhe der Empfindlichkeit einer photographischen Schicht vergrößert wird. Dies geschieht durch Kolloide, labil gebundenen Schwefel, reduzierende Substanzen und

Schwermetallsalze [Quecksilber, Gold] (vgl. BERG 1951). Von der stabilisierenden Wirkung des ins AgBr eingebauten Schwefels auf die photochemischen Produkte bei der Entstehung des latenten Bildes war ausführlich die Rede.

Optische Sensibilisation liegt vor, wenn die spektrale Breite der photographischen Empfindlichkeit vergrößert, d.h. ins langwellige Gebiet ausgedehnt wird. Dies erfolgt durch an der Oberfläche des Halogensilbers adsorbierte Farbstoffe, insbesondere Cyanine. Diese Art der Sensibilisation wird gewöhnlich schlechthin Sensibilisation genannt. Sie stellt ein eigenes Forschungsgebiet dar. Hier soll nur ihr Verhältnis zur Entstehung des latenten Bildes kurz beleuchtet werden:

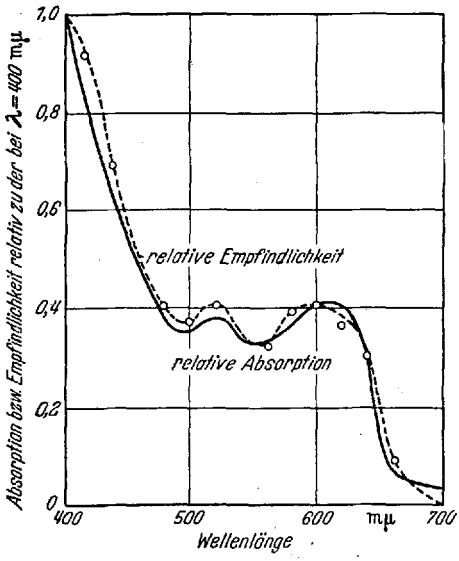


Abb. 33. Beziehung zwischen Absorption und photographischer Empfindlichkeit bei einer panchromatischen Emulsion. Ausgezogen: Absorption; gestrichelt: Empfindlichkeit; beide relativ zu dem jeweiligen Wert bei $\lambda = 400$ mμ.

Die Empfindlichkeit, die lichtelektrische Leitfähigkeit und die Silberabscheidung sensibilisierter Emulsionen decken sich mit dem Absorptionsbereich der verwendeten Farbstoffe in adsorbiertem Zustand (LEERMAKERS 1937, WEST und CARROLL 1947) (vgl. Abb. 33). Diese Befunde unterstreichen, daß die Lichtabsorption beim sensibilisierten photographischen Prozeß durch die Farbstoffmolekel erfolgt. Ist dieser äußere Vorgang wenig zweifelhaft, so besteht jedoch Unklarheit über den inneren Mechanismus der Sensibilisierung, d.h. über die Weise, auf welche die Lichtenergie vom Farbstoff zum Bromsilber übertragen wird. Die Theorie dieses Vorgangs hat zu berücksichtigen, daß eine Farbstoffmolekel viele Male als Energieüberträger wirken kann, d.h. daß auf eine Farbstoffmolekel viele abgeschiedene Silberatome kommen. Es wurden „Übertragungszahlen" größer als 100 gemessen (vgl. EGGERT, MEIDINGER und ARENS 1948).

Zwei Mechanismen werden diskutiert:

1. Die unmittelbare Abgabe eines Elektrons aus dem Farbstoff ins Leitfähigkeitsband von AgBr und

2. die Übertragung der Energie als solche auf das Bromsilber und darauf folgend der Übergang des Valenzelektrons von AgBr in dessen Leitfähigkeitsband.

Für den ersten Mechanismus gaben GURNEY und MOTT (1938 [1] und 1940) ein quantenmechanisches Bild (Abb. 34). Danach braucht der Anregungszustand des Farbstoffelektrons nur höher als das tiefste Energieniveau des Leitfähigkeitsbandes von AgBr zu liegen, damit das Elektron in dieses Band übergeht. Die Frage ist, wie der Farbstoff hernach ein Elektron zurückbekommt, um erneut wirken zu können. Die Autoren nehmen an, daß die nach Verlust eines Elektrons positiv geladene Farbstoffmolekel Zwischengittersilberionen zurücktreibt und Silberionenleerstellen anzieht. Das Fehlen positiver Ladung am Ort einer Leerstelle erhöht die Energie des dem benachbarten Halogenion zugehörigen Elektrons. Liegt dessen Energie dann über dem Grundzustand der ionisierten Farbstoffmolekel, so geht das Elektron auf diese über.

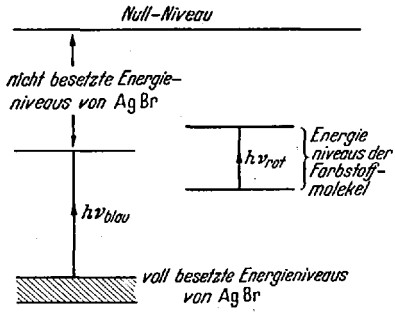


Abb. 34. Mechanismus der Sensibilisation nach GURNEY und MOTT. $h\nu_{blau}$ entspricht der nicht sensibilisierten, $h\nu_{rot}$ der sensibilisierten Erzeugung von Leitfähigkeitselektronen.

Für die reine Energieübertragung lieferten FRANCK und TELLER (1938) ein quantenmechanisch begründetes Bild. Dabei wird die Energie vom Farbstoff durch die Ausbreitung einer „Erregungswelle" übertragen. Auch hier muß die Farbstoffmolekel die verlorene Energie wiedergewinnen, möglicherweise durch Rückgreifen auf den Vorrat an thermischer Energie.

Vom Augenblick der Bildung des Photoelektrons an verläuft die Entstehung des latenten Bildes wie früher beschrieben.

7. Das latente Bild von Thalliumbromidemulsionen.

Daß das latente Bild eine Gittererscheinung vorstellt, die nicht an die Silberhalogenide gebunden ist, sondern auch bei verwandten Körpern auftritt, zeigt die Entstehung eines latenten Bildes bei Bestrahlung von Thalliumbromid-Gelatine-Emulsionen (FARRER 1936, RITCHIE und THOM 1946, THOM 1946, HARPER und RITCHIE 1950). Die Umstände sprechen dafür, daß das latente Bild der TlBr-Emulsionen aus einer Thalliumabscheidung besteht, die sich analog dem Mechanismus bildet, den GURNEY und MOTT für die Entstehung des Latentsilbers von AgBr-Emulsionen entwickelten. Die Möglichkeit, die bei diesen gefundenen Verhältnisse in abgewandelter Form an TlBr-Emulsionen studieren zu können, ist für das Verständnis des photographischen latenten Bildes nicht ohne Bedeutung.

Das latente Bild von TlBr-Emulsionen läßt eine große Ähnlichkeit mit dem der AgBr-Emulsionen erkennen:

Ansprechen auf annähernd den gleichen Spektralbereich bei allerdings kleinerer Empfindlichkeit; Unterscheidbarkeit eines „äußeren" und eines „inneren" latenten Bildes; Auftreten von Regressionserscheinungen, von Reziprozitätsabweichungen bei niedriger Intensität sowie eines HERSCHEL- und ALBERT-Effekts.

Es bestehen aber auch gewisse Unterschiede:

Die TlBr-Emulsionen können physikalisch in der üblichen Weise entwickelt werden, sprechen aber auf chemische Entwickler erst an, nachdem die TlBr-Schicht durch „doppelte Umsetzung" mit $AgNO_3$-Lösung in das entsprechende Silbersystem umgewandelt ist. Als Grund für das Versagen der unmittelbaren chemischen Entwicklung wird die Auflösung metallischen Thalliums in sauerstoffhaltigem Wasser angesehen, das ja bei der Entwicklung an die photographische Schicht herangetragen wird.

Ein charakteristischer und — wegen etwaiger Rückschlüsse auf die Verhältnisse bei AgBr — vielleicht bedeutungsvoller Unterschied ist der Befund, daß der HERSCHEL-Effekt bei TlBr-Emulsionen bereits in jenem Spektralbereich auftritt, in dem auch das latente Bild entsteht. Folgt im blauen Gebiet einer Vorbestrahlung mit hoher Intensität eine Nachbelichtung mit genügend schwacher Intensität, so wird das latente Bild abgebaut. Zu jeder vorgegebenen Schwärzung läßt sich eine Intensität der Nachbestrahlung angeben, oberhalb der das latente Bild weiter aufgebaut und unterhalb der es abgebaut wird. Auftragen dieser Größen gegeneinander liefert „stationäre Schwärzungskurven".

Es wurde diskutiert, den Aufbau des latenten Bildes bei starken und seinen Abbau bei schwachen Intensitäten durch den Ablauf von zwei einander entgegengerichteten Vorgängen zu erklären. Der eine von diesen beginnt mit einem lichtelektrischen Effekt an den Halogenionen und führt zum Aufbau von Entwicklungskeimen; der andere von den beiden Vorgängen nimmt seinen Anfang mit einem lichtelektrischen Effekt an den bereits gebildeten Keimen und führt — wie bereits beim HERSCHEL-Effekt der Silberhalogenide beschrieben — zum Abbau von Entwicklungskeimen. Dann muß angenommen werden, daß bei niedrigen Intensitäten der zweite stärker als der erste Effekt ist.

Diese Deutung erhärtete der folgende Befund: Wird der weitere Aufbau eines in erster Belichtungsphase erzeugten latenten Bildes durch Desensibilisierung mit Farbstoffen (Methylenblau, Malachitgrün) unterdrückt, so führt Nachbestrahlen mit Licht verschiedener Intensitäten in zweiter Phase zum vollständigen Abbau des latenten Bildes.

Die Erklärung, die bei den TlBr-Emulsionen für das Auftreten des HERSCHEL-Effekts im Entstehungsbereich des latenten Bildes gegeben wurde, veranlaßte RITCHIE und THOMS, auch bei AgBr-Emulsionen ein Nebeneinander von Auf- und Abbauvorgängen anzunehmen; wird

doch auch hier eine Bildschwächung für alle Wellenlängen sichtbarer Strahlung an mit Farbstoffen desensibilisierten Platten beobachtet, nach den Ausführungen der genannten Autoren ein Hinweis darauf, daß bei nicht desensibilisierten Schichten der Abbau durch den schnellen Aufbau eines latenten Bildes verdeckt ist.

8. Das latente Bild lichtempfindlicher Gläser.

Eine weitere interessante Parallele zu der Entstehung des latenten Bildes zeigen in neuerer Zeit hergestellte lichtempfindliche Gläser[1]. Mit diesen läßt sich ein photographischer Prozeß ausführen, indem in erster Phase mit ultravioletten Strahlen ein latentes Bild aufgebaut und daraus in einer weiteren Phase durch Erhitzen bis unter den Schmelzpunkt ein dreidimensionales, farbiges Bild von großer Schärfe entwickelt wird. Die zugrunde liegenden Vorgänge wurden von STOOKEY (1949) beschrieben:

Danach bildet das lichtempfindliche Element dieser Gläser Metallionen, die — wie das Bromion photographischer Schichten — bei Absorption genügend energiereichen Lichts ein Elektron abgeben. Bei Verwendung von Ce^{+++} gilt für

$$Ce^{+++} + h\nu \rightarrow Ce^{++++} + \Theta^*$$

(Θ^* = angeregtes Elektron).

Als Elektronenfalle dient gewöhnlich eine zweite Ionenart, z.B. Au^+. In diesem Fall läßt sich die Entladung durch

$$Au^+ + \Theta^* \rightarrow Au + *$$

formulieren. (* = Überschußenergie, abgegeben als Wärme oder Licht).

Das latente Bild der Gläser besteht aus Photoelektronen in metastabilem Zustand. Erst bei Herabsetzen der Viscosität des Glases durch Erwärmen gehen diese in einen stabilen Zustand über, indem sie von Elektronenfallen wie Au^+ und Störstellen im Netzwerk des Glases eingefangen werden. Die Tendenz der Neutralatome, sich in der Wärme zusammenzuballen, führt dann zum sichtbaren Bild.

Von individuellen Einzelheiten abgesehen, verhält sich das latente Bild der Gläser bei normalen Temperaturen wie das „potentielle" latente Bild von Bromsilberemulsionen bei tiefen Temperaturen. Dem entspricht die Abgabe der absorbierten Energie als Strahlung, wenn bei hohen Temperaturen (über 600°) belichtet oder sogleich erhitzt wird. Die Energie der Strahlung rührt von den Elektronen her, welche auf ihre Ursprungsionen zurückspringen. Normalerweise wird diese Energie vom System als Wärmeschwingung aufgenommen. Die Erklärung ist der Deutung der Fluoreszenz photographischer Schichten durch MEIDINGER (s. S. 407) analog.

[1] Hersteller: Corning Glass Works, Corning, N.Y. (USA.).

9. Das latente Bild von Röntgenstrahlen.

Das von Röntgenstrahlen erzeugte latente Bild weist gegenüber dem im sichtbaren Bereich entstandenen charakteristische Unterschiede auf:

Ein einziges Röntgenquant macht ein Korn, unter Umständen sogar mehrere Körner, entwickelbar. Die Energie eines Röntgenquants ist etwa 10^4mal größer als die eines Quants sichtbarer Strahlung. Ein derart hoher Energiebetrag, dem primär freigemachten Elektron mitgeteilt, befähigt dieses, durch seine kinetische Energie zahlreiche Sekundärelektronen auszulösen. Diese scheiden längs ihres Weges in direkter Reaktion mit Silberionen annähernd 1000 Ag-Atome ab, welche zusammenflockend Keime von entwickelbarer Größe bilden (EGGERT 1927).

Trotz der großen Anzahl abgeschiedener Silberatome ist die Energieausbeute gering. Sie wurde — praktisch unabhängig von der Wellenlänge — zu weniger als 10% des optimalen Werts bestimmt (GÜNTHER und TITTEL 1933).

Mit dem unterschiedlichen Mechanismus stimmt überein, daß sich die Anwesenheit von Reifkeimen erübrigt, wie daraus folgt, daß die Röntgenempfindlichkeit photographischer Schichten — im Gegensatz zu deren Empfindlichkeit gegenüber sichtbarem Licht — durch eine Vorbehandlung mit Chromsäurelösung nicht geändert wird. Da ein einzelnes Röntgenquant genügt, um ein Korn entwickelbar zu machen, fallen die Gründe für Temperatureffekt, Reziprozitätsabweichungen und Intermittenzeffekt fort, was früheren Beobachtungen (EGGERT und LUFT 1933, LUFT 1933) entspricht. Andererseits ist das Auftreten sekundärer Effekte — wie des HERSCHEL-Effekts, seiner Umkehr und der Solarisation — verständlich (HAUTOT und SAUVENIER 1949, KORNFELD 1949).

Nur ein Bruchteil der auffallenden Röntgenstrahlen wird von der photographischen Schicht absorbiert. Häufig wird daher von fluorescierenden Schirmen Gebrauch gemacht, um die photographische Wirksamkeit des Röntgenlichts zu erhöhen. Die Fluorescenzstrahlen weisen naturgemäß wiederum Temperatur-, SCHWARZSCHILD- und Intermittenzeffekt auf.

Röntgenstrahlen erzeugen ebenfalls ein äußeres und ein inneres latentes Bild. Letzteres besitzt eine außerordentlich hohe Dispersität der Keime, so daß diese gewöhnlich unterhalb der kritischen Größe liegen, wodurch unter anderem die relativ geringe photographische Wirksamkeit des Röntgenlichts erklärt wird (HOERLIN 1951).

Die Entstehung des latenten Bildes durch andere energiereiche Strahlen ist vielfach den Verhältnissen bei Gebrauch von Röntgenlicht ähnlich.

10. Neuere Vorstellungen über die Entstehung des latenten Bildes.

a) Theorie von HUGGINS. Eine von den bisher berichteten Auffassungen ganz abweichende Theorie wird von HUGGINS (1943) erörtert:

Das latente Bild besteht nicht aus metallischem Silber, sondern aus kleinen Bezirken, in denen sich die Krystallstruktur vom kubischen oder B 1-Typ zum tetraedrischen oder B 3-Typ (bzw. einer ähnlichen Form) verschoben hat. Diese Umwandlung wird nach Berechnungen durch Photoelektronen begünstigt und stabilisiert.

Änderungen der Gitterstruktur von belichtetem AgBr ließen sich jedoch nicht eindeutig feststellen. Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen hatten widersprechende Ergebnisse (HESS 1943, BRENTANO und SPENCER 1949).

b) Theorie von ANASTASEWITSCH und FRENKEL. ANASTASEWITSCH und FRENKEL (1941) diskutierten die Entstehung des latenten Bildes unter den Gesichtspunkten, die bei der Erklärung der Alkalihalogenidverfärbung nach moderner Auffassung (s. S. 387) gelten. Es wurde angenommen, daß im AgBr-Krystall eine SCHOTTKYsche Fehlordnung besteht, d.h., daß Anionen- und Kationenleerstellen nebeneinander vorliegen. Das latente Bild entsteht dadurch, daß die Photoelektronen im Felde von Anionenleerstellen eingefangen werden und die hierdurch gebildeten F-Zentren, die bei Zimmertemperatur frei beweglich sind, zu metallischem Silber zusammenflocken.

Der Gedankengang von ANASTASEWITSCH und FRENKEL wurde von MITCHELL fortgeführt, wie im folgenden Abschnitt auseinandergesetzt wird.

c) Theorie von MITCHELL, sowie STASIW und TELTOW. Im wesentlichen auf MITCHELL (1949) sowie STASIW und TELTOW (1941, 1950 und 1951) zurückgehende Auffassungen stellen die GURNEY-MOTTsche Theorie auf eine neue Grundlage. Die noch im Fluß befindliche Betrachtungsweise läßt folgende Gesichtspunkte erkennen (vgl. auch PICK 1951):

α) Die Lichtabsorption im langwelligen Empfindlichkeitsbereich nicht sensibilisierter Emulsionen steht in Beziehung zu den Sulfidionen, die während der Reifung ins Korn eingewandert sind.

STASIW und TELTOW (1941) fanden: Mit Ag_2S „sensibilisierte" AgBr-Krystalle, d.h. AgBr—Ag_2S-Mischkrystalle, zeigen gegenüber reinem AgBr eine zusätzliche Absorption im langwelligen Gebiet (Abb. 35). Bestrahlung innerhalb des Bereichs der „Zusatzabsorption" baut ebenso wie Einstrahlen innerhalb der „Eigenabsorption" von AgBr die dem latenten Bild („Silberkolloid") zukommende Bande auf. Der Schluß, daß durch Einstrahlen in den Bereich der Zusatzabsorption erzeugte Leitfähigkeitselektronen mittelbar oder unmittelbar Sulfidionen entstammen, liegt daher nahe.

Es wird angenommen, daß Sulfidionen bzw. Assoziate $Ag_0^+S^{--}$ (siehe unter β) für die Zusatzabsorption verantwortlich sind (STASIW 1950 und 1951).

Von MITCHELL wurde diskutiert, daß während der Reifung Silbersulfid im AgBr-Gitter derart eingebaut wird, daß — unter Abgabe jeweils eines Elektrons von einem Sulfidion an eine Anionenleerstelle (s. unter β) F-Zentren entstehen;

und daß diese teilweise noch während der Reifung zu F-Zentrenaggregaten zusammentreten, so daß am Ende dieses Vorgangs F-Zentren und F-Zentrenaggregate neben metallischem Silber vorliegen. Die F-Zentrenaggregate sollen die typischen Sensibilitätszentren darstellen und für die langwellige Zusatzabsorption verantwortlich sein.

Die Sulfidionen dürften ihr zweites Elektron leicht abgeben; beträgt doch die Elektronenaffinität freien Schwefels zum ersten Elektron 2 eV, zum zweiten Elektron aber −6 eV; ein positiver Wert gegenüber dem Gitter ergibt sich beim zweiten Elektron nur durch den Einfluß der umgebenden 6 Ag -Ionen (MITCHELL 1949).

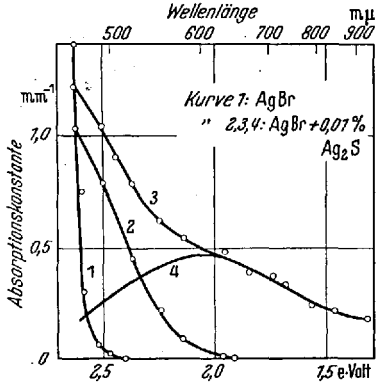


Abb. 35. Photochemische Zersetzung eines AgBr-Krystalls mit 0,01% Ag_2S-Zusatz. *1* Eigenabsorption von AgBr; *2* Durch Ag_2S bedingte Zusatzabsorption, erhalten als Differenz der Absorptionen des sulfidhaltigen und des reinen Krystalls; *3* Absorption des sulfidhaltigen Krystalls nach der Belichtung; *4* Ag-Kolloidbande (Bande des latenten Bildes), erhalten als Differenz von *3* und *2*.

Das lichtabsorbierende Element im kurzwelligen Empfindlichkeitsbereich der photographischen Schicht — im Gebiet der Eigenabsorption von AgBr — stellen in erster Linie Bromionen dar. Vermutlich tritt auf ein seines Elektrons verlustig gehendes Bromion vom Sulfidion ein Elektron über, so daß in der Endbilanz doch das Sulfidion der Elektronenspender ist.

β) Im Bromsilberkorn besteht eine „gemischte" Fehlordnung: Neben einer FRENKELschen liegt eine SCHOTTKYsche Fehlordnung vor. Das bedeutet, daß die Fehlstellen nicht nur aus auf Zwischengitterplätzen befindlichen Silberionen und einer gleichen Anzahl Kationenleerstellen, sondern darüber hinaus auch aus Anionen- und einer diesen äquivalenten Anzahl zusätzlicher Kationenlücken bestehen.

Die vorhandenen Fehlstellen sind:
Auf Zwischengitterplätze gegangene Silberionen Ag^+_O,
Silberionenleerstellen $Ag^+_\square$,
Bromionenleerstellen $Br^-_\square$ und
auf Anionenplätzen eingebaute Sulfidionen S^{--}.

Das Bromion kann wegen der Größe der hierzu benötigten Aktivierungsenergie nicht ins Zwischengitter treten.

Außer den Fehlstellen sind die durch Zusammentreten der Fehlstellen entgegengesetzter Ladung entstehenden Assoziate $Ag^+_O S^{--}$, $Br^-_\square S^{--}$ und $Ag^+_\square Br^-_\square$ vorhanden. In $Br^-_\square S^{--}$ beansprucht vermutlich das leicht abdissoziierende zweite Elektron des Sulfidions weitgehend die Anionenlücke, so daß auch die Formulierung $Br_\square S^-$ möglich ist.

Eine derartige „Ordnung" belegen unter anderem wieder Untersuchungen am System $AgBr + Ag_2S$ (STASIW und TELTOW 1950).

Bei 380° C getemperte und — auf Zimmertemperatur abgeschreckt — sofort gemessene Krystalle zeigen gegenüber bei 20° C behandelten Krystallen

1. eine Abnahme der Zusatzabsorption mit der Zeit und
2. einen Aufbau der Kolloid- auf Kosten der Zusatzabsorption, charakterisiert durch eine Regeneration des Verlusts der Zusatzabsorption innerhalb einiger Stunden.

Diese Beobachtungen deuten Gleichgewichte an, die im stark dissoziierten Zustand eingefroren sind und sich nur langsam auf Zimmertemperatur einstellen. Eine Annahme derartiger Gleichgewichte setzt wenig bewegliche Reaktionspartner voraus. Bei der relativ großen Beweglichkeit von Zwischengittersilberionen und Silberionenleerstellen ist an Bromionenlücken $Br_{\square}^{-}$ und Sulfidionen S^{--} als langsame Gleichgewichtskomponenten und an $Ag_{\ddot{O}}^{+}S^{--}$ und $Br_{\square}^{-}S^{--}$ als deren Assoziate zu denken. Die exakte Analyse auf Grund dieser Annahmen ermöglicht, den Abfall der Zusatzabsorption — sowohl den mit der Zeit als auch den beim Aufbau der Kolloidabsorption — durch eine Abnahme der freien Sulfidionen zu erklären, die Regeneration der Zusatzabsorption aber durch die Nachlieferung dieser Ionen aus den Gleichgewichten $Ag_{\ddot{O}}^{+}S^{--}$ und $Br_{\square}^{-}S^{--}$ mit ihren Komponenten zu deuten. Das prinzipielle Ergebnis ist: Im betrachteten System liegt eine gemischte und nicht — wie bei Aufstellung der GURNEY-MOTTschen Theorie angenommen — eine ausschließlich FRENKELsche Fehlordnung vor.

γ) Mit der Anwesenheit von SCHOTTKY-Defekten ist die Möglichkeit gegeben, die Entstehung des latenten Bildes den photochemischen Vorgängen in Alkalihalogeniden weitgehend analog zu deuten (MITCHELL 1949):

Die Photoelektronen werden bei ihrer Wanderung durch den Krystall von Anionenleerstellen eingefangen. Es entstehen F-Zentren. Die vom Elektron eingenommene Bromionenlücke ist vermutlich einem Sulfidion benachbart, so daß sich dieser Vorgang durch $Br_{\square}^{-}S^{--} \rightarrow Br_{\square}S^{--}$ formulieren läßt.

Die F-Zentren sind entweder wegen ihrer Assoziierung mit einem Sulfidion von vornherein negativ geladen; oder sie werden es durch Aufnahme eines weiteren Elektrons unter Bildung eines F'-Zentrums.

F- bzw. F'-Zentren ziehen als Träger negativer Ladung Anionenlücken, die wegen des Fehlens einer negativen Ladung gegenüber dem idealen Gitter positiv geladen sind, elektrostatisch an. Auf diese Weise entstehen Doppelfarbzentren 2 F.

Eine Wiederholung von Ionen- und Elektronenprozeß führt zu höheren F-Zentren-Aggregaten. Die Gebilde aus diesen und den sie umgebenden Silberionen sind instabil und gehen oberhalb einer gewissen Größe in den Zustand krystallinen Silbers über, der durch dessen Gitterkonstante gekennzeichnet ist.

Die früher beschriebenen verschiedenen Keimstadien lassen sich unterschiedlichen Größen der Farbzentrenaggregate zuordnen.

Gewisse Überlegungen sprechen dafür, daß dem Komplex aus einem Doppelfarbzentrum und einer Anionenlücke eine besondere Stabilität

zukommt. Es wurde daher vorgeschlagen, den Komplex $(2\,F)^+$ als Entwicklungskeim anzusehen (PICK 1951).

Bei tiefen Temperaturen scheinen statt der Anionenlücken auch Zwischengittersilberionen an die F-Zentren angelagert zu werden, so daß Assoziate der Form $Ag_{\bigcirc}Br_{\square}S^{--}$ entstehen; in diesen werden allerdings bei Zunahme der Beweglichkeit von $Br_{\square}^{-}$ mit steigender Temperatur die $Ag_{\bigcirc}^{+}$ unter Bildung von Doppelfarbzentren ersetzt.

Als Beleg wiederum Beobachtungen am System AgBr—Ag_2S (STASIW und TELTOW 1951). AgBr—Ag_2S-Krystalle, die von 380° C abgeschreckt bei 70° C getempert, bei —120° C mit der Wellenlänge 436 mμ bestrahlt und alsdann bei —183° C einer Absorptionsmessung unterworfen werden, zeigen neben einer schwachen Bande bei 560 mμ eine ausgeprägte Bande bei 660 mμ. Anschließende Erwärmung auf Zimmertemperatur bewirkt einen Abbau der langwelligen Bande bei gleichzeitiger Verstärkung des zuvor nur angedeuteten Maximums (Abb. 36). Die kurzwellige Bande bildet sich besonders stark, wenn mit größerer Intensität bestrahlt wird. Auch hier führt kurzzeitiges Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder zum Abbau der langwelligen und Aufbau der kurzwelligen Bande. Gleichzeitig wird die bei tiefer Temperatur breite Bande schmäler und verschiebt sich bei Einstrahlen in ihr Maximum nach langen Wellen.

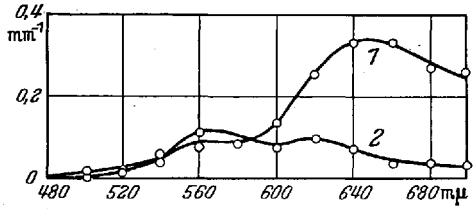


Abb. 36. Absorption eines AgBr-Krystalls mit 0,01% Ag_2S-Zusatz, der nach Abschrecken von 380° C und Tempern bei 70° C mit der Wellenlänge 436 mμ bei —120° C bestrahlt und bei —183° C gemessen wurde. *1* Absorption unmittelbar nach der Bestrahlung; *2* Absorption nach 12stündiger Erwärmung auf 20° C.

Es liegt nahe, die kurzwellige als ein Folgeprodukt der langwelligen Bande und die schmale kurzwellige als ein Folgeprodukt der breiten kurzwelligen Bande anzusehen sowie die einzelnen Banden Vorstadien des latenten Bildes zuzuschreiben. Unter Hinzunahme früherer Ergebnisse läßt sich folgende Zuordnung treffen (STASIW 1951, PICK 1951).

Es entsprechen:

die Zusatzabsorption den Sulfidionen S^{--} bzw. dem Assoziat $Ag_{\bigcirc}^{+}S^{--}$,

die bei —120° C erzeugte Bande mit einem Maximum bei 660 mμ dem Komplex aus einem F-Zentrum und einem Schwefelion $Br_{\square}S^{--}$,

die daraus entstehende breite kurzwellige Bande mit einem Maximum bei 560 mμ dem Komplex $Ag_{\bigcirc}^{+}Br_{\square}S^{--}$,

die aus dieser bei Zimmertemperatur gebildete schmälere Bande gleichen Orts einem Komplex $Br_{\square}^{-}Br_{\square}S^{--} = 2\,F\,S^{-}$,

die hieraus bei fortgesetzter Lichtabsorption entstehenden langwelligeren Banden höheren F-Zentrenaggregaten,

die Bande bei 690 mμ schließlich dem latenten Bild.

Derartig detaillierte Aussagen sind zunächst noch als Arbeitshypothesen zu bewerten.

δ) Zu einer allgemeinen Betrachtung der neuen Vorstellungen kommend läßt sich feststellen:

Die neue Theorie erlaubt, die Entstehung des latenten Bildes bei den Alkali- und Silberhalogeniden aus einheitlichen Gesichtspunkten zu

deuten. Zwischen beiden Vorgängen scheint im wesentlichen ein gradueller Unterschied zu bestehen. Dieser ist dadurch gegeben, daß die F-Zentren der Silberhalogenide bereits bei niedrigerer Temperatur zu Aggregaten zusammenflocken als die der Alkalihalogenide, wie die Beobachtung der den isolierten F-Zentren bzw. ihren Aggregaten zukommenden Banden in beiden Fällen erkennen läßt (Abb. 6 und 36). Dies entspricht den alten Auffassungen von HILSCH und POHL.

Die Grundzüge der Theorie von GURNEY und MOTT bleiben in der neuen Anschauung erhalten, insbesondere die Vorstellungen, daß gewisse Potentialminima als Elektronenfänger wirken und bei der Bildung des Latentsilbers ein von der Temperatur wenig beeinflußbarer Elektronenprozeß sowie ein stark temperaturabhängiger Ionenvorgang miteinander abwechseln.

Die neuen Auffassungen beheben Schwierigkeiten, welche der früheren Theorie daraus erwachsen, daß im Krystallinnern ein Wachstum von Silberkeimen durch Zuwandern von Silberionen ohne Auftreten von Spannungen im Krystallgefüge nicht möglich ist; fehlt doch der für diesen Zuwachs erforderliche Raum.

Als weitere Leistung der neuen Theorie sei erwähnt, daß sie bei Annahme flächenförmiger Ausbildung von F-Zentrenaggregaten die Erklärung des sonst schwer deutbaren Photodichroitismus photographischer Schichten erlaubt.

Durch die Theorie von GURNEY und MOTT gegebene Erklärungen sind, soweit sie auf der Zweigleisigkeit von Elektronen- und Ionenprozeß beruhen, auch im Rahmen der neuen Theorie bedeutungsvoll; denn der Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes ist derselbe geblieben und nur die Einzelheiten des Mechanismus haben sich geändert.

Es wurde diskutiert, daß der Mechanismus, den die alte Fassung der GURNEY-MOTTschen Theorie, und der, den die Neufassung vorsieht, nebeneinander ablaufen, derart, daß die Bildung von F-Zentrenaggregaten das „innere" und die Wanderung von Zwischengitterionen das „äußere" latente Bild erklärt. BERRY und GRIFFITH (1950) sahen Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen an ultraviolettbestrahlten AgBr-Einkrystallen, die eine gänzlich verschiedenartige Orientierung des photolytisch gebildeten Silbers im Innern und an der Oberfläche des Krystalls ergaben, als Hinweis auf das Bestehen von zwei sich in dieser Weise unterscheidenden Mechanismen der Silberbildung an.

Die für die neue Theorie charakteristischen Merkmale bedürfen in vieler Hinsicht noch der experimentellen Bestätigung.

III. Schluß: Die Entwicklung.

Einige Bemerkungen über die Entwicklung mögen die Ausführungen beschließen:

Die Entwicklung besteht in einer erneuten Silberabscheidung, die das latente Bild durch millionenfache bis milliardenfache Verstärkung

sichtbar macht. Ihre Wirkung ist mit der einer Verstärkerröhre verglichen worden.

Es ist zwischen chemischer und physikalischer Entwicklung zu unterscheiden.

A. Die chemische Entwicklung besteht in der Reduktion der Körner mit Entwicklungskeimen zu metallischem Silber. Dabei wird ein Korn vollständig oder gar nicht reduziert. Von besonderen Bedingungen abgesehen greift die Entwicklung nicht von einem Korn auf das andere über. Der „Induktionsperiode" ohne wahrnehmbare Veränderungen folgt die „sichtbare Entwicklung" des Korns. Die sichtbare Entwicklung läßt sich durch Mikrophotogramme verfolgen, wobei am Ende der Entwicklung Silberkrystalle beobachtet werden, deren Gestalt gegenüber der ursprünglichen Form des Bromsilbers je nach der Zusammensetzung des Entwicklers gleich oder verändert ist (RABINOVITCH 1938).

B. Eine thermodynamische Betrachtung sieht in der chemischen Entwicklung einen reversiblen Oxydations-Reduktionsvorgang, dessen Ablauf von der Potentialdifferenz

$$\Delta E = E_{Ag^+/Ag} - E_{Ox/Red}$$

bestimmt wird, wobei $E_{Ag^+/Ag}$ das Potential an der Grenzfläche Silberion/Silber und $E_{Ox/Red}$ das Potential an der Grenzfläche oxydierte Form des Entwicklers/reduzierte Form des Entwicklers bedeuten. Die Größe des Redoxpotentials erweist sich jedoch nur in einem Teil der Fälle als Maß für Richtung und Geschwindigkeit des Entwicklungsablaufs.

C. Beim Ersetzen der mehr phänomenologischen Betrachtungsweise der Thermodynamik durch die das Wesen der Vorgänge erfassende molekularkinetische Vorstellung bieten sich vor allem zwei Mechanismen:

1. Die Auffassung der Entwicklung als heterogene Katalyse an der Grenzfläche Silber/Bromsilber.

Der katalytischen Betrachtungsweise liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Silberionen an der Oberfläche des Keimsilbers adsorbiert werden — eventuell durch eine geringe Entfernung der Ionen aus ihrer normalen Gleichgewichtslage — und infolgedessen die Reduktion zu metallischem Silber einer geringeren Aktivierungsenergie bedarf. Der Entwickler mag dabei adsorbiert sein oder nicht. Einige Entwickler werden jedenfalls von Silber nicht adsorbiert (VOLMER 1921, JAMES 1943).

2. Die Auffassung der Entwicklung als Elektrodenvorgang, bei dem der Entwickler oberflächlich gelegten Entwicklungskeimen Elektronen liefert, die dieser wie eine Elektrode zur Neutralisierung der Silberionen des Bromsilberkrystalls benutzt. Diese Reaktion läßt sich in die Stufen

$$\text{Entwickler} \rightarrow \Theta + \text{oxydierte Form des Entwicklers}$$

und $$Ag^+ + \Theta \rightarrow Ag$$ zerlegen.

GURNEY und MOTT (1938 [1] und 1940) lieferten für diese Vorstellung ein Modell. Danach ziehen die den Entwicklungskeimen gelieferten Elektronen Zwischengitterionen an und scheiden auf der dem Korninneren zugelegenen Seite der Keime metallisches Silber ab. Hierbei müssen ständig Zwischengitterionen nachgebildet und Bromionen, damit keine Raumladung entsteht, entfernt werden.

In neuerer Zeit wurde diskutiert (vgl. PICK 1951), daß dem Elektrodenmechanismus ein Vorgang vorangeht, der dem Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes nach MITCHELL gleicht. Danach führt das Bestreben der Silberionennetzebenen, die Elektronendichte im Gebiet der F-Zentrenaggregate auszugleichen, dazu, daß von neutralen Farbzentrenaggregaten Bromionen — die gegenüber Silberionen Gebiete geringer Elektronendichte sind — abgedrängt, d.h. Bromionenlücken angezogen werden. Die hierdurch bedingte Aufladung der Aggregate würde durch ein Elektron des Entwicklers wieder ausgeglichen usf. Die Zuführung von Entwicklerelektronen hätte dabei durch Tunneleffekt zu erfolgen.

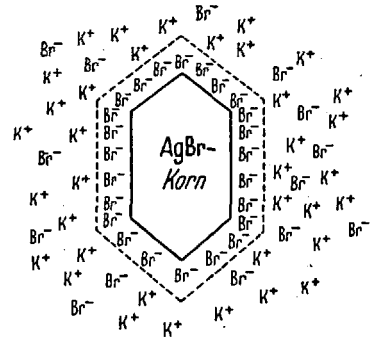


Abb. 37. Die elektrische Doppelschicht um einen AgBr-Krystall in schematischer Darstellung.

Die zuletzt vorgetragene Auffassung wäre, wenn zutreffend, besonders befriedigend; gestattete sie doch, die Entwicklung unter dem gleichen Gesichtspunkt wie die Entstehung des latenten Bildes zu deuten.

D. Eine Rolle bei der Entwicklung spielt auch der Oberflächenladungseffekt (SCHWARZ 1933):

Der Oberflächenladungseffekt besteht darin, daß an der Kornoberfläche eine elektrische Doppelschicht vorhanden ist, die — bei der Fällung durch Adsorption überschüssiger Halogenionen entstanden — gleichsinnige, d.h. negative Ladungsträger abstößt und positive anzieht (Abb. 37). Die gewöhnlich alkalisierte Gelatine photographischer Emulsionen erhöht vermutlich noch die negative Oberflächenladung der darin eingebetteten Körner.

Silber adsorbiert nun Halogenionen nicht so gut wie Silberbromid. Infolgedessen ist an Stellen, wo ein Entwicklungskeim die Oberfläche berührt, die Oberflächenladung herabgesetzt und das Korn vor dem Angriff negativer Ionen weniger geschützt. Daher vermögen die energiereichsten der Entwicklerionen an den genannten Stellen die schützende Hülle leichter zu durchbrechen und die Entwicklung einzuleiten.

Indessen wird diesem Effekt nur sekundäre Bedeutung beigemessen, indem eine elektrische Doppelschicht den Eintritt der Entwicklung wahrscheinlich nur verzögern, nicht aber aufhalten kann (s. JAMES und KORNFELD 1942).

E. Die physikalische Entwicklung mit reduzierender Silbersalzlösung nach vorangegangener Fixierung wird als katalytischer Prozeß aufgefaßt. Dabei hängt die katalytisch abgeschiedene Silbermenge nur von der auf die Flächeneinheit entfallenden Anzahl der Entwicklungskeime, nicht aber von deren Masse ab (ARENS 1933, EGGERT 1947).

F. Zusammenfassend läßt sich sagen: Wenn auch die Entstehung des latenten Bildes und der damit in Zusammenhang stehenden photographischen Einzelerscheinungen besser geklärt ist als die Vorgänge bei der Entwicklung, so bahnt sich doch auch hier ein Verständnis aus einheitlichen Gesichtspunkten an.

Literatur.

A. Allgemeiner Teil.

1. MEIDINGER, W.: Das latente Bild. Fortschritte der Photographie, Bd. III. Leipzig 1944.
2. — Photographic Sensitivity. Butterworth Scientific Publications. London 1951[1].

B. Spezieller Teil.

1. AMMANN-BRASS, H.: Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine I und II. Kolloid-Z. **110**, 105, 161 (1948).
2. — Elektronenmikroskopische Untersuchung der physikalischen Reifung von chlorsilberarmen photographischen Emulsionen. Z. Naturforsch. **6a**, 372 (1951).
3. ANASTASEWITSCH, V. S., u. J. FRENKEL: Eine Theorie des latenten photographischen Bildes. J. exp. theoret. Physik (U.d.S.S.R.) **11**, 127 (1941).
4. ARENS, H.: Über die Natur des latenten Bildes bei physikalischer Entwicklung. Veröff. wiss. Zentrallabor. phot. Abt. Agfa **3**, 32 (1933).
5. —, u. F. LUFT: Der gegenwärtige Stand der Theorien des latenten photographischen Bildes. Veröff. wiss. Zentrallabor. phot. Abt. Agfa **4**, 1 (1935).
6. — J. EGGERT u. F. G. KLEINSCHROD: Zur spektralen Empfindlichkeit unsensibilisierter photographischer Schichten. IV. Der Einfluß von kolloidem Silber auf die spektrale Empfindlichkeit. Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **42**, 33 (1943).
7. — Über die Theorie des SABATTIER-Effekts I, II, III und IV. Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **44**, 44 (1949); **44**, 51 (1949); **44**, 172 (1949); **45**, 1 (1950).
8. BARTELT, O., u. H. KLUG: Zur Natur des HERSCHEL-Effekts. Z. Physik **89**, 779 (1934).
9. BERG, W. F., and K. MENDELSSOHN: Photographic sensitivity and the reciprocity law at low temperatures. Proc. Roy. Soc. [London] A **168**, 168 (1938).

[1] Referate der photographischen Konferenz in Bristol 1950. Das Werk stand bei der Abfassung vorliegenden Berichts noch nicht zur Verfügung.

10. Berg, W. F.: Latent image formation at low temperatures. Trans. Faraday Soc. **35**, 445 (1939).
11. — Reciprocity failure of photographic materials at short exposure times. Proc. Roy. Soc. [London] A **174**, 559 (1940).
11a. — A. Marriage u. G. W. W. Stevens: Latent image distribution. J. Opt. Soc. America **31**, 385 (1941).
12. — Photographic aspects of high-speed recording. Photographic J. **86** B, 2 (1946).
13. — Latent image distribution and Herschel-Effekt. A review of Belgian wartime papers on latent image formation. Photographic J. **87** B, 112 (1947).
14. —, and P. C. Burton: A study of latent image formation by a double exposure technique. Part II. Internal image. Photographic J. **88** B, 84 (1948). Siehe auch Berg u. Burton.
15. — Les sousgermes et la dispersité des germes de l'image latente. Sci. et Ind. Photogr., 2. Ser. **20**, 401 (1949).
16. — Photographic sensitivity and chemical sensitisation of emulsions. Z. Naturforsch. **6a**, 408 (1951).
17. Berry, Ch. R., u. R. L. Griffith: Struktur und Wachstumsmechanismus von photolytischem Silber in Silberbromid. Acta cryst. [London] **3**, 219 (1950).
18. Biltz, M.: Spectral sensitivity and chemical sensitization of photographic emulsions. Z. Naturforsch. **6a**, 366 (1951).
19. Bodenstein, M.: Die Entstehung des latenten Bildes und die Entwicklung desselben in der Photographie. Preuss. Akad. Wiss. math.-nat. Kl. **1941**, Nr. 19, 1.
20. Brentano, J. C. M., and L. V. C. Spencer: Changes in the crystal structure of AgBr when exposed to X-rays. J. chem. Physics **17**, 944 (1949).
21. Burton, P. C.: A study of latent image fading and growth by double exposure technique I u. II. Photographic J. **86** B, 13, 62 (1946).
22. —, and W. F. Berg: A study of latent image formation by a double exposure technique. Photographic J. **86** B, 2 (1946). Siehe auch Berg u. Burton.
23. Dorendorf, H., u. H. Pick: Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen durch energiereiche Strahlung. Z. Physik **128**, 166 (1950).
24. Eggert, J., u. W. Noddack: Über die Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an der photographischen Trockenplatte. Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **29**, 631 (1921).
25. —, u. W. Noddack: Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten. Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **1923**, 116.
26. — Zusammenfassender Bericht über die Vorgänge bei der Belichtung der Silberhalogenide. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **32**, 491 (1926).
27. —, u. W. Noddack: Quantentheorie und Photographie. Naturwiss. **15**, 57 (1927).
28. — Der gegenwärtige Stand der Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes. Veröff. wiss. Zentrallabor. phot. Abt. Agfa **1**, 1 (1930).
29. —, u. F. Luft: Die Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses. Veröff. wiss. Zentrallabor. phot. Abt. Agfa **3**, 9 (1933).
30. —, u. M. Biltz: Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten. I. Veröff. wiss. Zentrallabor. phot. Abt. Agfa **6**, 23 (1939).
31. —, u. F. G. Kleinschrod: Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten. II. Veröff. wiss. Zentrallabor. phot. Abt. Agfa **6**, 37 (1939).

32. EGGERT, J., u. F. G. KLEINSCHROD: Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten. III. Einfluß verschiedener Bindemittel. Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **39**, 165 (1941).
Siehe auch ARENS, EGGERT u. KLEINSCHROD.
33. — Zur katalytischen Abscheidung von Silber. Helv. chim. Acta **30**, 2114 (1947).
34. — W. MEIDINGER u. H. ARENS: Zum Mechanismus der photographischen Sensibilisation. Helv. chim. Acta **31**, 1163 (1948).
35. FAJANS, K., u. K. VON BECKERATH: Lichtzersetzlichkeit von positiv und negativ geladenen Silberhalogeniden. Sitzgsber. Münchener Chem. Ges., Chemiker-Ztg. **1921**, 666.
36. — Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber durch Ionenadsorption. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **28**, 499 (1922).
37. FARNELL, G. C., P. C. BURTON and R. HALLAMA: The fluorescence of silverhalides at low temperatures I. u. II. Philosoph. Magaz. **41**, 157, 545 (1950).
38. FARRER, W. J. G.: Thalliumbromidemulsionen. Photographic J. **76**, 486 (1936).
39. FELDMANN, P.: Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids. Z. physikal. Chem. B **12**, 449 (1931).
40. —, u. A. STERN: Zur Photolyse des Silberchlorids. Z. physikal. Chem. B **12**, 467 (1931).
41. FRANCK, J., and E. TELLER: Migration and photochemical action of excitation energy in crystals. J. chem. Physics **6**, 861 (1938).
42. FRENKEL, J.: Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. Z. Physik **35**, 652 (1926).
43. GÜNTHER, P., u. H. TITTEL: Die Bildung von Silber in der photographischen Schicht unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **39**, 646 (1933).
44. GURNEY, R. W., and N. F. MOTT: The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image. Proc. Roy. Soc. America A **164**, 151 (1938).
45. — and N. F. MOTT: On the colour in centres in alkalihalide crystals. Trans. Faraday. Soc. **34**, 506 (1938).
Siehe auch MOTT u. GURNEY.
46. HALL, C. E., and A. L. SCHOEN: Application of the electron mikroskope to the study of photographic phenomena. J. Opt. Soc. America **31**, 241 (1941).
47. HARPER, M. J., and M. RITCHIE: Further observations on latent image formation in Thallous Bromide Gelatin systems. Trans. Faraday Soc. **46**, 641 (1950).
48. HAUTOT, A., et H. SAUVENIER: Sur l'effet DEBOT. Sci. et Ind. Photogr. 2. Ser. **20**, 286 (1949).
49. — Sur la nature des centres de sensibilité des emulsions photographiques. Z. Naturforsch. **6a**, 340 (1951).
50. HECHT, K.: Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstroms in isolierenden Kristallen. Z. Physik **77**, 235 (1932).
51. HESS, B.: Gitteraufweitung und latentes Bild. Physikal. Z. **44**, 245 (1943).
52. HILSCH, R., u. R. W. POHL: Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle. Z. Physik **64**, 606 (1930).
53. —, u. R. W. POHL: Vergleich der photographischen Elementarprozesse in Alkali- und Silbersalzen. Z. Physik **77**, 421 (1932).

54. HOERLIN, H.: Die Quantenausbeute der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen als Funktion der Wellenlänge und der Sensibilisierung. Z. Naturforsch. **6a**, 344 (1951).
55. HUANG, K., u. A. RHYS: Theory of light absorption and nonradiative transitions in F-centres. Proc. Roy. Soc. [London] A **204**, 406 (1950).
56. HUGGINS, M. L.: The photographic latent image. J. chem. Physics **11**, 412 (1943).
57. JAMES, T. H.: Photographic development as a catalyzed heterogeneous reaktion. J. chem. Physics **11**, 338 (1943).
58. JOST, W.: Diffusion und Reaktion in festen Stoffen. Leipzig 1937.
59. KATZ, E.: On the photographic reciprocity law failure and related effects. I u. II. J. chem. Physics **17**, 1132 (1949); **18**, 499 (1950).
60. KELLER, I. M., u. K. MAETZIG: Arbeiten des Lütticher Physikalischen Instituts über das latente photographische Bild und den HERSCHEL-Effekt. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **9**, **10**, **11** (1942). Übersichtsreferat über Arbeiten von R. DEBOT, L. FALLA u. A. HAUTOT, Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **43**, 138 (1948).
61. KOCH, E., u. C. WAGNER: Der Mechanismus der Ionenleitung in festen Salzen auf Grund von Fehlordnungsvorstellungen. I. Z. physikal. Chem. B **38**, 295 (1937).
62. KORNFELD, G.: HERSCHEL-Effect and the structure and stability of the photographic latent image. J. Opt. Soc. America **39**, 490 (1949).
63. LEERMAKERS, J. A.: Quantitative relationships between lightabsorption and spectral sensitivity of dye-sensitized photographic emulsions. J. chem. Physics **5**, 889 (1937).
64. LEHFELDT, W.: Zur Elektronenleitung in Silber- und Thalliumhalogenidkristallen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-nat. Kl., Fachgr. II **1**, 171 (1935).
65. LUFT, F.: Der SCHWARZSCHILD-Effekt bei Röntgenaufnahmen. Veröff. wiss. Zentrallabor. phot. Abt. Agfa **3**, 245 (1933).
66. LÜPPO-CRAMER: CLAYDEN-Effekt und optimale Belichtung. Photogr. Korresp. **72**, 1 (1936).
67. — Zur Kenntnis der ALBERTschen Bildumkehrung. Photogr. Korresp. **72**, 17 (1936).
68. — Zur Theorie der Solarisation. Photogr. Korresp. **74**, 129 (1938).
69. MEIDINGER, W.: Untersuchungen über die photographische Schwärzungskurve. Z. physikal. Chem. **114**, 89 (1925).
70. — Fluoreszenz und Empfindlichkeit photographischer Halogensilbergelatineschichten bei tiefen Temperaturen. Physikal. Z. **41**, 277 (1940).
71. — Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilber-Gelatineemulsionen. VI. Masse des photolytisch gebildeten Silbers in Abhängigkeit von der Temperatur und der Intensität. Physikal. Z. **44**, 1 (1943).
72. — Die Quantenausbeute bei der Photolyse des Halogensilbers in photographischen Schichten. Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **44**, 117 (1949).
73. — Die Quantenausbeute bei der durch photolytisch gebildetes Silber sensibilisierten Photolyse des Halogensilbers in photographischen Schichten. Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **44**, 137 (1949).
73a. MENDELSSOHN, K.: Proc. Physic. Soc. **49**, 38 (1937).
74. MITCHELL, J. W.: The properties of silver halides containing traces of silver sulphide. Philosoph. Magaz. **40**, 249 (1949).

75. MITCHELL, J. W.: Lattice defects in silver halide crystals. Philosoph. Magaz. **40**, 667 (1949).
76. MOTT, N. F., and R. W. GURNEY: Electronic processes in ionic crystals. The Clarendon Press Oxford 1940.
77. MUTTER, E.: Photolyse des bindemittelfreien Silberbromids (Brombestimmung). Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **26**, 193 (1929).
78. PETROFF: Photochemische Beobachtungen an KCl-Kristallen. Z. Physik **127**, 443 (1950).
79. PICK, H.: Der photographische Elementarprozeß. Naturwiss. **38**, 323 (1951).
80. POHL, R. W.: Zusammenfassender Bericht über Elektronenleitung und photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen. Physikal. Z. **39**, 36 (1938).
81. RABINOVITCH, A. J.: On the adsorption theory of photographic development. Trans. Faraday Soc. **34**, 920 (1938).
82. RITCHIE, M., and J. A. THOM: Latent image formation in Thallous Bromide Gelatin system. Trans. Faraday Soc. **42**, 418 (1946).
83. SCHOTTKY, W.: Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten. Z. physikal. Chem. B **29**, 335 (1935).
84. SCHWARZ, G.: Zur Theorie des photographischen Elementarprozesses und des latenten Bildes. Photogr. Korresp. **69**, 27 (1933).
85. SEITZ, F.: Color centers in Alkali Halide crystals. Rev. Mod. Physics **18**, 384 (1946).
86. SHEPPARD, S. E., A. P. H. TRIVELLI and R. P. LOVELAND: Studien über die photographische Empfindlichkeit VI. Die Entstehung des latenten Bildes. J. Franklin Inst. **200**, 51 (1925).
87. STASIW, O.: Die Farbzentren des latenten Bildes im elektrischen Felde. Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. **1932**, 261.
88. —, u. J. TELTOW: Zur Photochemie der Silberhalogenide mit Fremdionenzusätzen. Ann. Physik. (5) **40**, 181 (1941).
89. —, u. J. TELTOW: Versuche zur Herstellung neuartiger Silberbromid-Emulsionen. Z. anorg. Chem. **257**, 103 (1948).
90. — Optischer Nachweis SCHOTTKYscher Fehlordnung im Silberbromid. Z. Physik **127**, 522 (1950).
91. — Optische Eigenschaften des Silberbromids mit Zusatz bei tiefen Temperaturen. Z. Physik **130**, 39 (1951).
92. STEVENS, G. W. W., and R. G. NORRISH: Der Mechanismus der photographischen Umkehrung. I. Der SABATTIER-Effekt und seine Beziehung zu anderen Umkehrerscheinungen. Photographic J. **78**, 513 (1938).
93. STOOKEY, S. D.: Photosensitive glass. Industr. Engg. Chem. **41**, 856 (1949).
94. THOM, J. A.: Latent image formation in Thallous Bromide. Photographic. J. **86** B, 100 (1946).
95. VASSY, A., et E. VASSY: Sur la formation de l'image latente aux basses températures. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **226**, 1183 (1948).
96. VOLMER, M.: Zur Entwicklungstheorie des latenten Bildes. Z. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **20**, 189 (1921).
97. WEBB, J. H.: The effect of temperature upon reciprocity law failure in photographic exposure. J. Opt. Soc. America **25**, 4 (1935).
98. — The photographic latent image considered from the standpoint of the quantum mechanics model of crystals. J. Opt. Soc. America **26**, 367 (1936).
99. —, and C. H. EVANS: An experimental study of latent image formation by means of interrupted HERSCHEL exposures at low temperature. J. Opt. Soc. America **28**, 249 (1938).

100. WEBB, J. H., and C. H. EVANS: The failure of the photographic reciprocity law at low intensity. J. Opt. Soc. America **28**, 431 (1938).
101. — Number of quanta required to form the photographic latent image as determined from mathematical analysis of the H and D curve. J. Opt. Soc. America **29** 309 (1939).
102. — Graphical analysis of photographic exposure and a new theoretical formulation of the H and D curve. J. Opt. Soc. America **29** 314 (1939).
103. — and C. H. EVANS: Experiments to test the rebromination theory of photographic solarisation. J. Opt. Soc. America **30** 445 (1940).
104. — Number of quanta required to form the photographic latent image as determined from mathematical analysis of the H and D curve. I u. II. J. Opt. Soc. America **31**, 348, 559 (1941).
105. —, and C. H. EVANS: Number of quanta required to form the photographic latent image as determined from intermittent exposures. J. Opt. Soc. America **31**, 355 (1941).
106. — The photographic reciprocity law failure and the ionic conductivity of silver halides. J. Opt. Soc. America **32**, 299 (1942).
107. — Low intensity reciprocity law failure in photographic exposure: Energy depth of electron traps in latent image formation; number of quanta required to form the stable sublatent image. J. Opt. Soc. America **40**, 3 (1950).
108. — Low intensity reciprocity law failure in photographic exposure. II. Multiplet quantum hits in critical time period. J. Opt. Soc. America **40**, 197 (1950).
109. WEIGERT, F.: Die Micellartheorie des latenten Bildes. Photogr. Korresp. **70**, 41 (1934).
110. WEST, W., and B. H. CARROLL: Photoconductivity in photographic systems. J. chem. Physics **15**, 529 (1947).
111. WOLFF, H.: Über die Photolyse von Silberbromid und Silberchlorid in Wasser. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **53**, 82 (1949).

(Abgeschlossen im August 1951.)

Dr. HANS WOLFF, Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Plöck 55.

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 2, S. 444—483 (1952).

Die Chemie der Polythionsäuren.

Von

MARGOT GOEHRING.

Mit 6 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 444
II. Die Bildung der Polythionsäuren und ihrer Salze 446
A. Die Bildung der Polythionsäuren aus Schwefelhalogeniden und verwandten Verbindungen 446
B. Die Bildung der Polythionsäuren in der WACKENRODERschen Flüssigkeit 449
C. Die Bildung der Polythionsäuren durch Oxydation von Thioschwefelsäure bzw. Thiosulfat-Ion 454
D. Die Bildung der Polythionsäuren bei der Disproportionierung der schwefligen Säure und ihrer Derivate 455
E. Die Bildung der Polythionsäuren bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure 455
F. Sonstige Bildungsweisen für Polythionsäuren 458
III. Die Reaktionen der Polythionat-Ionen mit Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ion und mit Thiosulfat-Ion in wäßriger Lösung 459
IV. Die Reaktionen der Polythionat-Ionen mit Cyanid-Ion in wäßriger Lösung 461
V. Der Zerfall der Polythionate in wäßriger Lösung 463
VI. Die Umsetzung der Polythionat-Ionen mit Sulfid-Ion und mit Schwefelwasserstoff 468
VII. Sonstige Reaktionen der Polythionat-Ionen 470
VIII. Die Konstitution der Polythionat-Ionen 470
IX. Übersicht (Tabellen) 472
Literatur 474

I. Einleitung.

Unter *Polythionsäuren* versteht man allgemein Verbindungen der Zusammensetzung $H_2S_xO_6$, wobei x meist die Werte *3* bis *6* hat. Die Reihe bricht bei $x=6$ nicht ab; Polythionsäuren mit x bis zu 10, die recht unbeständig sind, sind besonders von SPOHN (*189*) sowie von KURTENACKER und MATEJKA (*123*) beschrieben worden.

Ob *Dithionsäure*, $H_2S_2O_6$, zu den Polythionsäuren zu zählen ist, war lange Zeit eine strittige Frage. Während sich nämlich $H_2S_3O_6$, $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$ und $H_2S_6O_6$ leicht ineinander umwandeln lassen, steht $H_2S_2O_6$ in keiner unmittelbaren genetischen Beziehung zu diesen Säuren, und auch in vielen anderen Eigenschaften ist Dithionsäure von den Polythionsäuren, die sich weitgehend analog verhalten, verschieden. So erscheint

es zweckmäßig, $H_2S_2O_6$ gesondert von den eigentlichen Polythionsäuren zu behandeln, ja sogar $H_2S_2O_6$ gar nicht als Polythionsäure zu bezeichnen.

Die Polythionsäuren sind schon lange bekannt. Die erste Andeutung für ihre Existenz fand wohl 1812 DALTON (*18*), der die Einwirkungsprodukte von H_2S auf wäßrige Lösungen von schwefliger Säure beschrieb; DALTON hielt die Reaktionsprodukte allerdings für „Schwefeloxyd". Erst eine *ausführliche* Untersuchung der Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung, der WACKENRODERschen Reaktion und der WACKENRODERschen Flüssigkeit (*202*), (*188*), (*17*), (*19*) gab Kenntnis von der Existenz und von den Eigenschaften der Säuren $H_2S_5O_6$ (WACKENRODER 1846) und $H_2S_6O_6$ (DEBUS 1888) und erlaubte die Isolierung ihrer Salze. Schon vorher waren die Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, durch LANGLOIS (1840) und die Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$, durch FORDOS und GÉLIS (1842) bei anderen Reaktionen entdeckt worden. In der Folgezeit sind Bildung und Eigenschaften der Polythionsäuren vielfach untersucht worden; denn die Chemie dieser Verbindungen war zunächst ein undurchsichtiges Gebiet, und es erschien reizvoll, die in verwirrend großer Zahl ablaufenden Einzelreaktionen zu ordnen und dabei nach den Grundprinzipien zu fragen, die in diesem Bereich der Schwefelchemie — vielleicht auch in anderen Bereichen der Chemie der Nichtmetalle — für die Reaktionsweise der Stoffe gültig sind.

Der Beschreibung der heute bekannten Einzelreaktionen können die folgenden allgemeinen Angaben vorangestellt werden:

Freie Polythionsäuren sind in wasserfreiem Zustand unbeständig; in wäßriger Lösung zerfallen sie je nach dem p_H-Wert der Lösung mehr oder weniger rasch. Die Lösungen lassen sich stark, bis zur Syrupkonsistenz, konzentrieren; dabei nimmt aber ihre Beständigkeit ab. Die Polythionsäuren sind starke, zweifach-einbasische (*205*) Säuren[1].

Salze der Polythionsäuren sind beständig. Bekannt sind neutrale Alkali-, Ammonium- und Erdalkalipolythionate (*151*), (*204*), (*112*), (*123*), (*51*), (*181*), (*68*)[2]. Diese Salze sind leicht löslich in Wasser [Löslichkeiten s. (*112*), (*123*)], unlöslich in Alkohol. Die Lösungen reagieren neutral; sie sind nicht unzersetzt haltbar.

Ester der Polythionsäuren sind bekannt von $H_2S_3O_6$ und $H_2S_4O_6$ (*51*), (*55*).

Die Übersicht über die Einzelreaktionen wird erleichtert durch die in Abschnitt IX enthaltenen *Tabellen*. In diesen Tabellen sind die

[1] Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration entspricht bei Lösungen von $H_2S_4O_6$ nach JELLINEK (*99*) dem Verhalten einer einbasischen Säure.

[2] v. DEINES und CHRISTOPH (*21*) sowie v. DEINES und GRASSMANN (*22*) haben auch Eisen(II)- und Zinkpolythionate (Tetrathionate und Pentathionate) beschrieben. Saure Salze gibt es auch mit diesen Kationen nach Foss (*54*) nicht.

Einzelreaktionen (unabhängig von der Numerierung der Reaktionsgleichungen im laufenden Text) von 1 bis 33 durchnumeriert, damit innerhalb der Tabellen leicht Bezug genommen werden kann.

II. Die Bildung der Polythionsäuren und ihrer Salze.

Polythionsäuren und ihre Salze können im wesentlichen bei den folgenden Umsetzungen gebildet werden:

A. bei der Umsetzung von Schwefelhalogeniden oder anderen Derivaten von S^{++} bzw. S_2^{++} mit HSO_3^- bzw. $S_2O_3^{--}$;

B. bei der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung, d.h. bei der WACKENRODERschen Reaktion;

C. bei der Oxydation der Thioschwefelsäure;

D. bei der Disproportionierung der schwefligen Säure und ihrer Derivate;

E. bei der Umsetzung von Thiosulfat mit Säure in Anwesenheit bestimmter Katalysatoren.

Jede Polythionsäure läßt sich in andere Polythionsäuren überführen.

A. Die Bildung der Polythionsäuren aus Schwefelhalogeniden.

Um die Bildungsreaktionen der Polythionsäuren zu verstehen, betrachtet man zweckmäßig zuerst die Bildung aus Schwefelhalogeniden und Hydrogensulfit bzw. Thioschwefelsäure. Schon SPRING (*190*) hatte festgestellt, daß Trithionate entstehen, wenn man SCl_2 oder S_2Cl_2 mit Sulfiten, z.B. K_2SO_3, umsetzt. DEBUS (*19*) beschrieb die Bildung von Tetrathionsäure (neben $H_2S_3O_6$, $H_2S_5O_6$ und Schwefel) aus S_2Cl_2 und SO_2 bei Anwesenheit von Wasser. NEUMANN und FUCHS (*141*) zeigten, daß bei der Hydrolyse des S_2Cl_2 in saurer Lösung ohne Zusätze hauptsächlich Schwefel (65%) und Pentathionsäure (18%) gebildet werden. Schließlich wies NOACK (*143*) darauf hin, daß die Hydrolyse des S_2Cl_2 mit großer Wahrscheinlichkeit als erstes Produkt $S_2(OH)_2$ [1] liefert:

$$S_2Cl_2 + 2\,HOH \rightarrow S_2(OH)_2 + 2\,HCl. \qquad (1)$$

Durch weitere Umsetzungen des $S_2(OH)_2$ sollten dann die Polythionsäuren und der Schwefel entstehen. Diese Theorie wurde gestützt durch die Untersuchungen von HOLST (*93*), der die Reaktionen von in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Schwefelhalogeniden mit alkoholischer Kalilauge studierte und fand, daß jedes Mol Schwefelhalogenid 2 Mole KOH verbraucht:

$$S_2Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow S_2(OH)_2 + 2\,Cl^-. \qquad (2)$$

[1] B. S. RAO (*149*) hält eine sich anschließende Anhydrierung zu S_2O für wahrscheinlich.

Ganz entsprechende Ansichten haben LECHER und GOEBEL (*126*) über die Hydrolyse von $S_2(SCN)_2$ entwickelt. H. STAMM und seine Schüler (*184*), (*177*), (*72*) untersuchten daraufhin, wieweit $S_2(OH)_2$ für die Bildung von Polythionsäuren verantwortlich gemacht werden kann. Sie verfolgten erneut die Umsetzungen von S_2Cl_2 und von anderen Schwefelhalogeniden (*63*) und verglichen diese Reaktionen mit den Umsetzungen der leicht zugänglichen Alkylthiosulfite (*128*), (*138*), (*172*)

$$S_2(OR)_2,$$

und außerdem mit den Reaktionen der Dithioamine (*127*)

$$S_2(NR_2)_2.$$

Dabei zeigte sich, daß alle diese Stoffe in wäßriger Lösung qualitativ und weitgehend auch quantitativ analog reagierten; insbesondere lieferten sie bei Umsetzungen mit den Anionen HSO_3^- und $S_2O_3^{--}$ in saurer Lösung Polythionat-Ionen. So setzte sich z. B. Dimethylthiosulfit mit wäßriger *schwefliger Säure* fast quantitativ zu Tetrathionsäure um (*178*). Die analoge Reaktion fand man wieder bei den entsprechenden Umsetzungen von S_2Cl_2 (*72*), von S_2Br_2, $S_2(SCN)_2$ (*63*) und von $S_2(NR_2)_2$ (*127*). Es liegt nahe, die Gleichartigkeit der Reaktionsweise so verschiedener Stoffe durch Annahme einer immer gleichen Zwischenverbindung zu erklären, die primär bei der Hydrolyse der Ausgangsprodukte gebildet wird und sich dann weiter mit der schwefligen Säure umsetzt; z. B.:

$$S_2(OCH_3)_2 + 2\,HOH \rightarrow S_2(OH)_2 + 2\,CH_3OH\,, \tag{3}$$

$$S_2(OH)_2 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow H_2S_4O_6 + 2\,H_2O\,. \tag{4}$$

Diese Umsetzungen verlaufen so glatt, daß STAMM, GOEHRING und FELDMANN (*181*) nach (1) und (4) ein bequemes Verfahren zur *Herstellung von Tetrathionaten* entwickeln konnten. Verwendet man zu der Umsetzung nicht freie schweflige Säure, sondern Hydrogensulfit im Überschuß, so erhält man an Stelle von $S_4O_6^{--}$ ein äquimolekulares Gemenge von $S_2O_3^{--}$ und $S_3O_6^{--}$, da das primär nach (4) gebildete Tetrathionat-Ion mit überschüssigem Hydrogensulfit-Ion reagiert (siehe Abschnitt III):

$$S_4O_6^{--} + HSO_3^- \rightarrow S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+. \tag{17}$$

In alkalischer Lösung schließlich wird die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion (4) so klein, daß andere Reaktionen hervortreten, die zur Bildung von Thiosulfat-Ion führen. Aber auch hier verhalten sich alle Abkömmlinge von $S_2(OH)_2$ gleichartig. Die Abb. 1 und 2 zeigen das Verhalten von Dimethylthiosulfit und von S_2Cl_2 gegen die Ionen der schwefligen Säure bei wechselnder H^+-Konzentration der zur Hydrolyse verwendeten wäßrigen Lösung.

Als man für die Abkömmlinge des $S_2(OH)_2$ als Reaktionspartner bei der Verseifung in saurer Lösung Thiosulfat-Ion verwandte, ergaben sich qualitativ und quantitativ analoge Reaktionen (*72*), (*63*). Es entstand

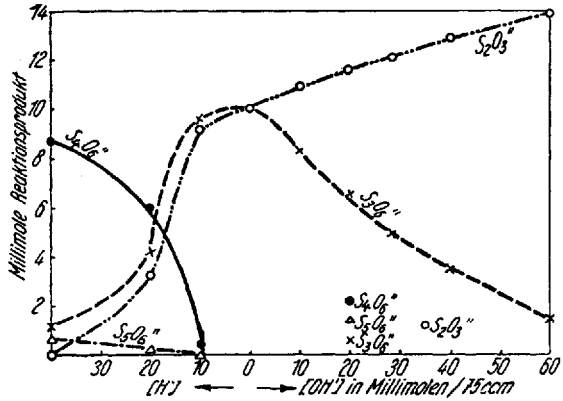


Abb. 1. Umsetzung von 10 mmol $S_2(OCH_3)_2$ mit 40 mmol H_2SO_3 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. (75 ml wäßrige Lösung, Zimmertemperatur.)[1] [Abbildung aus Z. anorg. allg. Chem. **242**, 422 (1939).]

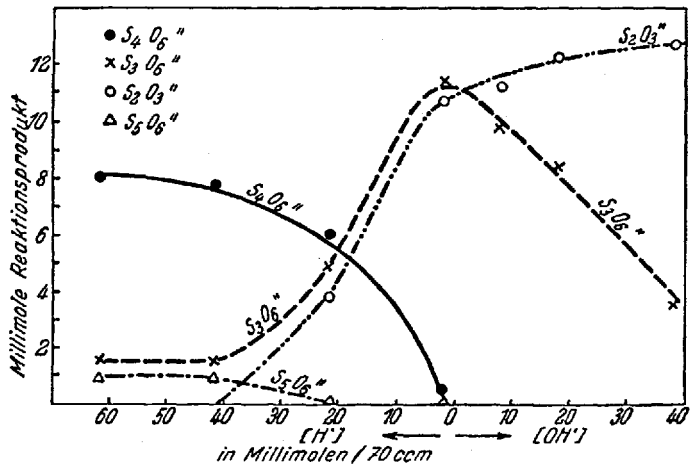


Abb. 2. Umsetzung von 10,57 mmol S_2Cl_2 mit 40 mmol H_2SO_3 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. (70 ml wäßrige Lösung, Zimmertemperatur, Versuchszeit: 1,5 Std.) [Abbildung aus Z. anorg. allg. Chem. **250**, 60 (1942).]

offenbar Hexathionsäure:

$$S_2(OH)_2 + 2\,H_2S_2O_3 \rightarrow H_2S_6O_6 + 2\,H_2O\,. \qquad (5)$$

GOEHRING und FELDMANN (*68*) haben diese Umsetzung, von S_2Cl_2 ausgehend, zur *Herstellung von Hexathionat* benutzt.

[1] Versuchszeit bei Verwendung saurer Lösungen 1 Std, bei neutralen Lösungen 1 bis 10 Std, bei alkalischen Lösungen 10 Std (*178*).

Obschon alle diese Umsetzungen dazu führten, eine immer gleiche Zwischenverbindung anzunehmen, mußte die Frage offenbleiben, ob es sich bei dieser Zwischenverbindung um

ein *Dischwefel(II)-hydroxyd* $S_2(OH)_2$,
ein *Ion* S_2^{++},
ein *Anhydrid* S_2O

handelt, und ob ein Gleichgewicht

$$S_2O + H_2O \rightleftharpoons S_2(OH)_2 \rightleftharpoons S_2^{++} + 2\,OH^- \tag{6}$$

besteht.

Foss (*54*) zeigte, daß sich S_2Cl_2, in Chloroform gelöst, fast augenblicklich mit Piperidiniumthiosulfat unter Bildung von Hexathionat umsetzt; er deutete diese schnelle Reaktion als Ionenreaktion:

$$S_2^{++} + 2\,S_2O_3^{--} \rightarrow S_6O_6^{--}. \tag{7}$$

Vermutlich geht die Bildung von Hexathionat auch in *wäßriger* Lösung, in der an sich das intermediäre Entstehen von $S_2(OH)_2$ oder S_2O denkbar wäre, über S_2^{++} nach (*7*) vor sich[1].

Ähnlich den Derivaten von S_2^{++}

$$S_2Cl_2,\ S_2Br_2,\ S_2(SCN)_2,\ S_2(OCH_3)_2,\ S_2(NR_2)_2$$

verhalten sich nach GOEHRING die Derivate von S^{++}

$$SCl_2,\ S(OCH_3)_2,\ S[N(C_2H_5)_2]_2$$

gegenüber schwefliger Säure und Thioschwefelsäure. Die Abkömmlinge von S^{++} setzen sich in wäßriger Lösung mit einem Überschuß an Hydrogensulfit zu Trithionat um; mit Thiosulfat-Ion reagieren sie in saurer Lösung glatt unter Bildung von Pentathionat-Ion (*72*), (*179*), (*64*), (*67*):

$$S^{++} + 2\,HSO_3^- \rightarrow S_3O_6^{--} + 2\,H^+ \tag{8}$$

$$S^{++} + 2\,S_2O_3^{--} \rightarrow S_5O_6^{--}. \tag{9}$$

Aus SCl_2 und $KHSO_3$ kann so *Trithionat*, aus SCl_2 und Thiosulfaten können so *Pentathionate* präparativ gewonnen werden (*181*), (*68*).

B. Die Bildung der Polythionsäuren in der WACKENRODERschen Flüssigkeit.

Die Reaktionen der Derivate von S^{++} und von S_2^{++} erleichtern das Verständnis für die Vorgänge, die sich in der sog. WACKENRODERschen Flüssigkeit unter Bildung von Polythionsäuren abspielen.

[1] Wenn im folgenden Reaktionen mit $S_2(OH)_2$ formuliert sind, ist immer zu beachten, daß vermutlich der reagierende Stoff S_2^{++} ist.

1. Die Reaktion von H_2S und SO_2 bei Ausschluß von Wasser und bei Anwesenheit von Wasserspuren.

Die absolut trockenen Gase H_2S und SO_2 reagieren unter 400° nicht miteinander. Auch wenn die beiden getrockneten Gase gemeinsam verflüssigt werden, bleibt die Reaktion aus (*7*). Erst bei Temperaturen über 400° findet an gewissen Kontakten die Umsetzung:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S \qquad (10)$$

statt, welche die Grundlage für den CLAUS-Prozeß zur Gewinnung von Schwefel darstellt.

Auch in einigen nicht wäßrigen Lösungsmitteln (CCl_4, $CHCl_3$, Benzol, CS_2, Nitrobenzol) wird, wenn alle beteiligten Stoffe sorgfältig getrocknet sind, über eine Zeitdauer von mehreren Stunden keine Reaktion sichtbar (*104*), (*134*), (*73*). In anderen Lösungsmitteln (Alkohole, Anilin, Pyridin, Aceton und andere Ketone, Benzaldehyd, Dioxan, viele Ester) findet Reaktion unter Bildung von Schwefel statt (*1*). Nach ALBERTSON und MCREYNOLDS (*1*) ist Voraussetzung für Eintritt der Reaktion, daß das Lösungsmittel mit H_2S unter Bildung einer Verbindung mit Wasserstoffbrücke reagieren kann, die ihrerseits unter Abspaltung von HS^- zu dissoziieren vermag. Aber auch Lösungsmittel, in denen an und für sich die Reaktion nicht abläuft, können als Medium für die Umsetzung verwendet werden, wenn man dem Lösungsmittel Spuren von Wasser zusetzt. Nach SARASON (*159*) erhält man dann zunächst orangegelb gefärbte Lösungen und schließlich Schwefel, der sich in Wasser kolloidal verteilen läßt. Daß es sich bei den orangegelb gefärbten Lösungen um Lösungen von *Polyschwefeloxyden* $(S_xO_2)_n$ handelt, haben GOEHRING und WIEBUSCH (*73*) (für CCl_4 und $CHCl_3$ als Lösungsmittel) und später P. W. SCHENK (*163*) (für Anisol als Lösungsmittel) bewiesen. Diese Polyschwefeloxydlösungen geben, wenn man sie mit wäßriger schwefliger Säure oder mit Thioschwefelsäure zusammenbringt, Polythionsäuren (*73*).

2. Die Reaktion von H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung.

Nimmt man die Umsetzung von H_2S mit SO_2 von vornherein in Wasser als Lösungsmittel vor, so bemerkt man je nach den Mengenverhältnissen, in denen man die Gase zusammengibt, eine verschiedene Reaktion. Verwendet man viel H_2S, so entsteht hauptsächlich Schwefel (*153*), (*23*). Schon bei einem Verhältnis $H_2S : SO_2 = 2 : 1$ entsteht nach RIESENFELD und FELD (*153*) praktisch nur elementarer Schwefel, nach v. DEINES und GRASSMANN (*22*) entsteht neben viel Schwefel wenig Pentathionat. Verwendet man dagegen bei der Umsetzung, wie das schon WACKENRODER tat, viel SO_2, so findet man die Reihe der homologen Polythionsäuren, $H_2S_xO_6$ ($x = 3$ bis 6). Aus solchen Lösungen

konnte, nach verschiedenen Vorversuchen von LEWES und SHAW, DEBUS (*19*) die Salze aller dieser Polythionsäuren abscheiden.

Der Weg, auf dem sich die Polythionsäuren aus H_2S und SO_2 bilden können, war lange umstritten. Daß die Umsetzung über besonders reaktionsfähige Zwischenprodukte verlaufe, wurde von den meisten Autoren angenommen. FOERSTER und seine Schüler (*40*), (*35*), (*43*), (*36*), (*37*), (*41*), (*44*), (*97*) sowie RIESENFELD und Mitarbeiter (*153*), (*152*), aber auch andere Autoren (*5*), (*22*) nannten $H_2S_2O_2$ und H_2SO_2 (bzw. das Anhydrid SO) als vermutliche Zwischenprodukte. SILBERMAN (*168*) sah H_2SO als aktives Zwischenprodukt an.

RIESENFELD (*152*) und v. DEINES und GRASSMANN (*22*) wiesen darauf hin, daß das Zwischenprodukt nicht Sulfoxylsäure, H_2SO_2, mit den bekannten reduzierenden Eigenschaften (z. B. gegenüber Indigo) sein könnte. SCHENK und PLATZ (*164*), (*165*) zeigten, daß es auch nicht mit dem von ihnen hergestellten SO identisch war. STAMM und seine Schüler (*184*), (*177*), (*173*) wiesen dann später nach, daß das Zwischenprodukt der Umsetzung von H_2S mit SO_2 zu Oxydationsleistungen befähigt ist und beispielsweise J^- zu J_2 zu oxydieren vermag:

Eine Lösung von Kaliumjodid in wasserfreier Ameisensäure wird beim Einleiten von SO_2 schwach citronengelb (Additionsprodukt von SO_2 an HJ), enthält aber noch keine Spur J_2 (Reaktion mit Stärkepulver); sie wird durch Jodausscheidung sofort braun, wenn man etwas H_2S einleitet.

Eine ähnliche Oxydationswirkung wird an Derivaten von S^{++} und S_2^{++} beobachtet. Setzt man z. B. zu einer angesäuerten Lösung von Kaliumjodid in Wasser oder Methanol einige Tropfen Dimethylthiosulfit, so färbt sich beim Umschütteln die Lösung sofort durch elementares Jod braun. Läßt man diese Umsetzung in wasserfreier Ameisensäure als Lösungsmittel ablaufen und titriert man nach dem anschließenden Verdünnen mit Wasser das ausgeschiedene Jod, dann ergibt sich eine Bruttoumsetzung:

$$S_2^{++} + 2\,J^- \rightarrow 2\,S + J_2. \qquad (11)$$

STAMM und WINTZER (*184*) haben weiter gezeigt, daß ein genetischer Zusammenhang zwischen S_2^{++} bzw. $S_2(OH)_2$ einerseits und H_2S und SO_2 andererseits besteht: Durch Verseifen von Dimethylthiosulfit bei Gegenwart von Silberionen entsteht rotbraunes $Ag_2S \cdot Ag_2SO_3$. Die Bildung dieses Niederschlages deutet auf einen quantitativen Zerfall im Sinne von

$$S_2(OH)_2 \rightarrow H_2S + SO_2. \qquad (12)$$

Es lag nun nahe, anzunehmen, daß diese Reaktion umkehrbar ist und daß die oben beschriebenen Oxydationswirkungen eines Gemisches von H_2S und SO_2 auf primär gebildetes $S_2(OH)_2$ bzw. S_2^{++} zurückzuführen

seien. Diese Annahme schien um so berechtigter, als schon in älteren Arbeiten von HEINZE (*89*) und von RIESENFELD und FELD (*153*) nachgewiesen worden war, daß in der WACKENRODERschen Flüssigkeit ein Stoff vorhanden sein muß, der mit H_2S und SO_2 im Gleichgewicht steht.

STAMM, GOEHRING und Mitarbeiter haben diese Erfahrungen ausgenutzt und die Bildung von Polythionsäuren in der WACKENRODERschen Flüssigkeit durch die folgenden Einzelreaktionen gedeutet (*180*):

Zuerst tritt im Gleichgewicht mit H_2S und SO_2 $S_2(OH)_2$ bzw. S_2^{++} auf:

$$H_2S + SO_2 \rightleftharpoons S_2(OH)_2 \rightleftharpoons S_2^{++} + 2\,OH^- \qquad (12a)$$

$S_2(OH)_2$ kann sich dann seinerseits nach (4) mit H_2SO_3 zu $H_2S_4O_6$ kondensieren:

$$S_2(OH)_2 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow H_2S_4O_6 + 2\,H_2O. \qquad (4)$$

Andererseits kann sich $S_2(OH)_2$, wie schon NOACK (*143*) am S_2Cl_2 gezeigt hatte, mit H_2S zu Schwefel umsetzen:

$$S_2(OH)_2 + H_2S \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O\ ^1. \qquad (13)$$

Der Schwefel, der nach mikroskopischen Bildern von NIKOLAEV (*142*) nicht als krystallisierter Schwefel sondern, in Form von Flüssigkeitströpfchen auftritt [vgl. (*89*), (*22*)], kann seinerseits mit dem vorhandenen Hydrogensulfit-Ion teilweise Thiosulfat-Ionen liefern:

$$S + HSO_3^- \rightleftharpoons S_2O_3^{--} + H^+. \qquad (14)$$

Aus $S_2O_3^{--}$ und $S_2(OH)_2$ kann dann nach (5) — oder (6) und (7) — in saurer Lösung Hexathionsäure entstehen:

$$S_2(OH)_2 + 2\,S_2O_3^{--} + 2\,H^+ \rightarrow S_6O_6^{--} + 2\,H_2O. \qquad (5)$$

Danach wären [im Einklang mit der Ansicht von DEBUS (*19*)] *Tetrathionsäure* und *Hexathionsäure* die in der WACKENRODERschen Flüssigkeit primär auftretenden Polythionsäuren; *Pentathionsäure* könnte erst durch Zerfall von Hexathionat nach

$$S_6O_6^{--} \rightarrow S_5O_6^{--} + S \qquad (15)$$

(s. Abschnitt V) bzw. durch „Sulfitabbau" (s. Abschnitt III) entstehen:

$$S_6O_6^{--} + HSO_3^- \rightarrow S_5O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+. \qquad (16)$$

Trithionsäure würde ebenfalls durch Sulfitabbau (aus primär vorhandener Tetrathionsäure) gebildet werden können:

$$S_4O_6^{--} + HSO_3^- \rightarrow S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+. \qquad (17)$$

---

[1] Dieser Vorgang wird von NIKOLAEV (*142*) durch die Gleichungen:

$2\,H_2S + SO_2 = H_4S_3O_2$ (das ist $[H_2S_2O_2 \cdot H_2S]$); $2\,H_4S_3O_2 = 3\,S_2 + 4\,H_2O$

beschrieben.

Wenn die hier geschilderte Auffassung über die Einzelreaktionen der Umsetzung zwischen H_2S und SO_2 richtig ist, so sollten *Hexathionat* und *Pentathionat* in der WACKENRODERschen Lösung vor allem dann gefunden werden, wenn man der Lösung neben H_2S und SO_2 laufend so viel Thioschwefelsäure zusetzt, daß ein Ablauf der Reaktion nach (12a), (5) und (15) möglich wird. v. DEINES und GRASSMANN (*22*), JANICKIS (*97*) und besonders STAMM, MAGERS und GOEHRING (*182*) haben nachgewiesen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Die größte Ausbeute an *Tetrathionat* sollte man erhalten, wenn man in saurer Lösung nach (12a) und (4) 1 Mol H_2S und 3 Mole H_2SO_3 zusammenbringt. Die Versuche von JANICKIS (*97*) bestätigen auch diese Folgerung.

Da die Umsetzungen (16) und (17) stark abhängig von dem p_H-Wert der Lösungen sind, wird es weiter verständlich, daß *Trithionat* nur auftritt, wenn man H_2S und SO_2 in annähernd neutraler Lösung zusammenbringt (*131*), (*73*). HANSEN (*88*) und die I. G. Farbenindustrie (*93a*) konnten zeigen, daß beim Einleiten von H_2S in neutrale Hydrogensulfitlösung auf 1 Mol H_2S 4 Mole HSO_3^- verbraucht werden und daß dafür äquimolekulare Mengen von Trithionat und von Thiosulfat entstehen, wie das bei einer Reaktion nach (12a), (4), (17) zu erwarten ist. Setzt man dagegen nicht H_2S, sondern NaHS mit Hydrogensulfitlösung um, so hört die Bildung von Polythionat-Ionen ganz auf, und es bildet sich nur noch *Thiosulfat* (*24*), (*132*), (*197*), (*43*), (*41*), (*97*):

$$2\,NaHS + 4\,NaHSO_3 \rightarrow 3\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O\,. \tag{18}$$

Dann können nämlich die Reaktionen (12a), (13), (14) allein hervortreten; denn die Kondensationsreaktionen (4) und (5) verlaufen, wie man von den Abkömmlingen des S_2^{++} her weiß, meßbar rasch nur in saurer, höchstens in neutraler Lösung. Nach SILBERMAN und FRIEDMAN (*170*) ist die Ausbeute an $S_2O_3^{--}$ am größten bei 80° und einem p_H-Wert von 6,3; bei höheren p_H-Werten wird wieder weniger $S_2O_3^{--}$ gebildet. Von einem p_H-Wert von etwa 9 ab unterbleibt eine Reaktion zwischen S^{--} und SO_3^{--} bei Zimmertemperatur offenbar ganz (*175*). Das Gleichgewicht (12a) ist dann ganz nach links verschoben.

Die Bildung der Polythionsäuren aus H_2S und SO_2 läßt sich, wie man sieht, qualitativ und quantitativ mit der Annahme, daß $S_2(OH)_2$ bzw. S_2^{++} als aktives Zwischenprodukt auftritt, gut deuten. Ob außerdem noch $S(OH)_2$ bzw. S^{++} eine Rolle spielt, läßt sich nicht entscheiden. Denkbar wären die Reaktionen:

$$S_2(OH)_2 \rightarrow S(OH)_2 + S \tag{19}$$

oder, nach v. DEINES und GRASSMANN (*22*):

$$S_2(OH)_2 + H_2S \rightarrow S(OH)_2 + H_2S_2\,. \tag{20}$$

$S(OH)_2$ könnte dann weiter reagieren nach:

$$S(OH)_2 \rightleftharpoons S^{++} + 2\,OH^- \tag{21}$$

$$S^{++} + 2\,HSO_3^- \rightarrow S_3O_6^{--} + 2\,H^+ \tag{8}$$

$$S^{++} + 2\,S_2O_3^{--} \rightarrow S_5O_6^{--}. \tag{9}$$

Die Umsetzung (19) ist für den Ester $S_2(OC_2H_5)_2$ bekannt; aus ihm kann man nach MEUWSEN (*138a*) mit Alkali Schwefel abspalten und $S(OC_2H_5)_2$ herstellen.

Vermutlich spielen in der WACKENRODERschen Flüssigkeit die Umsetzungen (8) und (9) eine geringere Rolle als die erwähnten Kondensationsreaktionen von $S_2(OH)_2$ bzw. S_2^{++}; denn $S_3O_6^{--}$ wird in der WACKENRODERschen Lösung nur mit kleinen Ausbeuten gefunden.

An Nebenreaktionen ist weiter bemerkenswert die Bildung von $S_2O_6^{--}$ aus H_2S und SO_2. *Dithionat-Ion* kann durch direkte Oxydation von H_2SO_3 entstehen. Als Oxydationsmittel käme nach der Theorie von STAMM und Mitarbeitern $S_2(OH)_2$ in Frage. Nach SILBERMAN (*168*), (*169*) verläuft die Umsetzung über H_2SO als Zwischenprodukt.

C. Die Bildung der Polythionsäuren durch Oxydation von Thioschwefelsäure bzw. Thiosulfaten.

Allgemein bekannt ist die Herstellung von *Tetrathionaten* durch Oxydation von Thiosulfat mit *Jod* und anderen Oxydationsmitteln wie *Cu^{++}* (*151*), *$Cr_2O_7^{--}$* (*186*), *JCN* und *BrCN* (*106*), *$S_2O_8^{--}$* (*102*), (*130*).

Beispiel:

$$S_2O_3^{--} + 2\,S_2O_3^{--} \rightarrow 2\,SO_4^{--} + S_4O_6^{--} \tag{22}$$

(mit Cu als Katalysator).

Auch die *anodische Oxydation* von Thiosulfat führt zu Polythionaten (*4*):

$$2\,S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + 2\,\Theta. \tag{23}$$

Die Jodreaktion ist seit ihrer Entdeckung durch FORDOS und GÉLIS (1842) immer wieder besonders auch kinetisch — z. B. durch ABEL und seine Schüler — untersucht worden.

Neben der Herstellung von *Tetrathionaten* hat die Herstellung von *Trithionat*[1] durch Oxydation von Thiosulfat mit Wasserstoffperoxyd nach WILLSTÄTTER (*206*) und die Herstellung von *Hexathionat* (neben Tetrathionat) durch Oxydation von Thiosulfat mit Nitrit in saurer Lösung nach WEITZ und ACHTERBERG (*204*) eine Rolle gespielt; vgl. dazu (*125*), (*145*).

[1] Auch diese Reaktion führt nach NABL (*140*) und RASCHIG (*151*) zuerst zu $S_4O_6^{--}$, das anschließend einen Abbau durch Alkali erleidet [vgl. auch TARUGI und VITALI (*193*)].

D. Die Bildung der Polythionsäuren bei der Disproportionierung der schwefligen Säure und ihrer Derivate.

Man weiß seit langem, daß SO_2 und Sulfite sich disproportionieren können. Schon PRIESTLEY hatte die Reaktion:

$$3\,H_2SO_3 \rightarrow 2\,H_2SO_4 + S + H_2O \qquad (24)$$

gefunden, und GEITNER (*61*) hat sie sichergestellt. C. BOSCH (*11*) stellte fest, daß sich NH_4HSO_3 in konzentrierter Lösung beim Erhitzen im Autoklaven explosionsartig zersetzt. Er vermutete, daß dieser Zerfall über Thiosulfate und Polythionate läuft. FOERSTER, LANGE, DROSSBACH und SEIDEL (*42*) studierten diese Polythionatbildung ausführlich; sie fanden, daß sie bei Zimmertemperatur nicht merklich ist, bei 80° erst nach Wochen in Erscheinung tritt, aber bei 150° gut zu beobachten ist. J^- und SeO_2 (*39*) beschleunigen den Zerfall der schwefligen Säure, H^+ verzögert ihn. Die Polythionatbildung wurde von FOERSTER und Mitarbeitern auf den primären Zerfall von Hydrogensulfit oder von Disulfit zurückgeführt:

$$2\,HSO_3^- \rightarrow SO_4^{--} + H_2SO_2 \qquad (25)$$

oder

$$S_2O_5^{--} \rightarrow SO_4^{--} + SO\,. \qquad (26)$$

Weitere Reaktionen des SO bzw. seines Hydrates, H_2SO_2, mit Thiosulfat sollten zu Pentathionat führen.

Lebhafter als an schwefliger Säure oder an Hydrogensulfit tritt die Disproportionierung an dem Reaktionsprodukt ($SO_2 \cdot NH_3$) von trockenem NH_3 mit trockenem SO_2 ein. Unter den Hydrolysenprodukten dieser Verbindung tritt $S_3O_6^{--}$ (nach vorherigem Erhitzen auch $S_4O_6^{--}$ und $S_5O_6^{--}$) auf (*155*), (*50*), (*167*), (*71*).

GOEHRING und KALOUMENOS (*71*) sehen als den ersten Schritt bei allen diesen Reaktionen eine Disproportionierung

$$2\,S^{4+} \rightarrow S^{6+} + S^{2+}$$

an, dem weitere Reaktionen von S^{++} folgen, z. B.:

$$S^{++} + 2\,HSO_3^- \rightarrow S_3O_6^{--} + 2\,H^+. \qquad (8)$$

E. Die Bildung der Polythionsäuren bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure.

1. Zersetzung ohne Katalysatoren.

Daß sich Thioschwefelsäure unter Bildung von Polythionsäuren zersetzen kann, ist seit einer Arbeit von CHANCEL und DIACON (*13*) bekannt. Schon SALZER (*157*) und VORTMANN (*201*) erkannten, daß diese Reaktion

durch arsenige Säure stark begünstigt wird. Diese Beobachtung wurde von RASCHIG (*150*), (*151*) zur Herstellung von Alkalipentathionaten ausgebaut [vgl. auch TERRES und OVERDICK (*194*)]. RASCHIG zeigte auch bereits, daß je nach den Bedingungen (besonders bei Zusatz von HSO_3^-) mit dieser Reaktion auch Tetrathionate und Trithionate hergestellt werden können [vgl. auch (*203*), (*100*), (*194*), (*122*)].

Zur Deutung der Reaktionen betrachtet man zweckmäßig zunächst die Umsetzung von $S_2O_3^{--}$ mit H^+ ohne Zusatz von Katalysatoren. FOERSTER und VOGEL (*47*) haben diese Reaktion besonders gründlich studiert. Sie fanden, daß sich vor allem die Gleichgewichte:

$$S_2O_3^{--} + H^+ \rightleftharpoons HS_2O_3^- \tag{27}$$

$$HS_2O_3^- \rightleftharpoons HSO_3^- + S \tag{28}$$

$$S_2O_3^{--} + SO_2 \rightleftharpoons [S_2O_3(SO_2)]^{--} \tag{29}$$

einstellen[1]. Die Lösungen dieser Stoffe können anschließend langsame Veränderungen unter Bildung von Polythionat-Ionen erleiden. Dabei hängt das Ausmaß der Polythionat-Bildung stark von dem p_H-Wert der Lösung ab; nach PRAKKE und STIASNY (*147*) ist es besonders groß bei $p_H = 3$. Es sollen sich die Bruttoumsetzungen:

$$5\,S_2O_3^{--} + 6\,H^+ \rightarrow 2\,S_5O_6^{--} + 3\,H_2O \tag{30}$$

$$S_2O_3^{--} + 4\,HSO_3^- + 2\,H^+ \rightarrow 2\,S_3O_6^{--} + 3\,H_2O \tag{31}$$

$$S_5O_6^{--} + HSO_3^- \rightarrow S_4O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+ \tag{32}$$

abspielen. Zwischenprodukt bei diesen Reaktionen ist nach FOERSTER und VOGEL (*47*) SO. BASSET und DURRANT (*5*) halten vor allem drei Reaktionen des $S_2O_3^{--}$ für wahrscheinlich:

$$2\,H_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2\,H_2SO_3 + 2\,S \tag{28a}$$

$$2\,H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2S + H_2S_3O_6 \tag{33}$$

$$2\,H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2O + H_2S_4O_5\,. \tag{34}$$

Reaktion (33) wird im wesentlichen durch die Tatsache gestützt, daß Bleithiosulfat beim Kochen mit etwas Alkali oder Essigsäure Sulfid und Trithionat liefern kann. Daß bei der Umsetzung von Thiosulfat mit Säure Schwefelwasserstoff gebildet werden kann, ist seit langem bekannt. Schon VORTMANN (*201*) und VAUBEL (*196*) haben H_2S bei der Zersetzung durch Säure beobachtet; ODÉN (*144*) und RAFFO (*148*) stellten ebenfalls die Bildung von H_2S fest. Später zeigte v. DEINES (*20*), daß bei der Umsetzung von Thiosulfat mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte ölartige Polyschwefelwasserstoffe, H_2S_x, entstehen. Im Gegensatz zu

[1] Nach SCHEFFER und BÖHM (*160*) ist als minimale H^+-Konzentration $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ val/l erforderlich, damit die Reaktionen einsetzen.

BASSET und DURRANT glaubte v. DEINES, daß aus $H_2S_2O_3$ primär SO oder H_2SO_2 entstünde und daß anschließend SO oder H_2SO_2 auf SO_2 reduzierend wirken würde unter Bildung von H_2S_x. JANICKIS (*98*) wählte eine andere Formulierung; er ließ H_2S aus dem primär gebildeten H_2SO_2 nach

$$3\,H_2SO_2 \rightleftharpoons H_2S_2O_2 + SO_2 + 2\,H_2O \qquad (35)$$

$$H_2S_2O_2 \rightleftharpoons SO_2 + H_2S \qquad (12b)$$

entstehen.

Da bisher über die Art der Bildung von H_2S keine Klarheit gewonnen werden konnte, scheint die Gl. (33) nicht gesichert zu sein. Damit wird auch die Frage zweifelhaft, ob $S_3O_6^{--}$ das primär gebildete Polythionat-Ion ist; es scheint vielmehr möglich zu sein, daß eine Schwefelverbindung, die sich vom SO (einem Derivat von S^{++}) ableitet zu der primären Bildung von *Pentathionat-Ion* Anlaß gibt. SO selbst tritt als Zwischenprodukt aber nicht auf; das haben SCHENK und PLATZ (*164*) nachgewiesen. Versuche von FOERSTER und UMBACH (*46*), bei denen SO unmittelbar aus $H_2S_2O_3$ entstanden sein sollte, sind falsch gedeutet worden (*162*). Gl. (34) dagegen wird auch von FOERSTER (*37*) angenommen [$H_2S_4O_5 = H_2S_2O_3(SO)_2$]. Mit dieser Gl. (34) soll erklärt werden, daß konzentrierte Thiosulfatlösungen, die mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurden, nur langsam Schwefel abscheiden. Die Thioschwefelsäure soll durch teilweise Anhydrierung stabilisiert sein.

Konzentrierte Thiosulfatlösungen, die mit konzentrierter Salzsäure angesäuert wurden — Gil-Beato-Lösungen, — zersetzen sich nach kurzer Zeit unter Bildung von höheren Polythionsäuren, $H_2S_nO_6$, n bis 14 (*98*); Schwefelabscheidung tritt aber erst nach längerer Zeit ein, wenn diese höheren Polythionsäuren ihrerseits zerfallen.

2. Zersetzung mit Katalysatoren.

Noch komplizierter als die Reaktion ohne Katalysatoren sieht die mit As^{III}, Sb^{III} und (in geringerem Maße) auch durch Sn^{IV}, Bi^{III}, Mo^{VI} (*111*), (*116*) katalysierte Reaktion aus. Diese Reaktion kann man so lenken, daß 95% des Thiosulfatschwefels in Polythionatschwefel übergehen (*116*). Je nach dem p_H-Wert der Lösung entstehen verschiedene Polythionate (*154*), (*116*). Je niedriger der p_H-Wert der Lösung ist, um so höher ist der mittlere Schwefelgehalt der gebildeten Polythionsäuren. Zur Herstellung von $K_2S_5O_6$ vgl. RASCHIG (*150*), (*151*), von $K_2S_3O_6$ und $K_2S_4O_6$ KURTENACKER und MATEJKA (*122*), von $K_2S_6O_6$ KURTENACKER und Mitarbeiter (*110*), (*123*).

Zur Erklärung der Arsenwirkung haben KURTENACKER und CZERNOTZKY (*111*) intermediäre Bildung von $H[SAsO_3]^{--}$ angenommen; FOERSTER und STÜHMER (*45*) glauben, daß ein primär entstehender Komplex

(*192*) $[As(S_2O_3)_3]^{---}$ reagiert:

$$[As(S_2O_3)_3]^{---} + 3\,H_2O = As(OH)_3 + 3\,HS_2O_3^- \quad (36)$$

$$2\,HS_2O_3^- = S_2O_3^{--} + SO + H_2SO_2 \quad (37)$$

$$SO + 2\,HS_2O_3^- \rightarrow S_5O_6^{--} + H_2O. \quad (38)$$

Eine ähnliche Ansicht vertreten auch KURTENACKER und FÜRSTENAU (*114*). HANSEN (*86*) schlägt dagegen intermediäre Bildung des Radikals *Thiomonothionsäure* vor:

Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$
Thiomonothionsäure-Radikal HS_2O_3
Thiomonothionsäure-Anion $S_2O_3^-$ [1]
Das Zwischenprodukt soll nach:

$$[As(S_2O_3)_3]^{---} \rightarrow AsS^+ + 2\,S_2O_3^- + SO_3^{--} \quad (39)$$

entstehen. Das Anion $S_2O_3^-$ soll sich dann zu $S_4O_6^{--}$ dimerisieren, ähnlich wie man auch eine Dimerisierung des Anions der *Monothionsäure* SO_3^- zu dem Anion der *Dithionsäure* $S_2O_6^{--}$ annimmt (*81*), (*6*). Gl. (39) würde dann übergehen in:

$$[As(S_2O_3)_3]^{---} \rightarrow AsS^+ + S_4O_6^{--} + SO_3^{--}. \quad (40)$$

Die Bildung der höheren Polythionsäuren wird dadurch erklärt, daß das Radikal $S_2O_3^-$ Schwefel anlagern soll, z.B. unter Bildung von $S_3O_3^-$, das sich dann entweder zu $S_6O_6^{--}$ dimerisieren, oder mit $S_2O_3^-$ zu $S_5O_6^{--}$ zusammenlagern könnte. Neutralsalzzusatz fördert die Polythionatbildung, setzt aber den Schwefelgehalt herab; dieser Befund stützt die Ansicht von HANSEN, denn eine Reaktion zwischen gleichsinnig geladenen Thiomonothionsäure-Anionen sollte durch Neutralsalze katalysierbar sein. Erhöhung der H^+-Konzentration aber fördert den Zerfall von $H_2S_2O_3$ in S und SO_2, bewirkt Bildung von *Polyschwefel-Monothionsäure* und damit von höher geschwefeltem Polythionat (*84*).

F. Sonstige Bildungsweisen für Polythionsäuren.

Besonders interessant ist die Bildung von Polythionsäuren aus *Schwefel und Wasser*. GUTBIER (*75*) hat gezeigt, daß nach Einleiten von überhitztem Schwefeldampf in Wasser in der Lösung $S_5O_6^{--}$ nachweisbar ist. Analoge Beobachtungen machte HEINZE (*89*) beim Kochen von Schwefel mit Wasser. NOAK (*143*) deutet diese Erscheinung als primäre Disproportionierung des Schwefels:

$$3\,S + 2\,OH^- \rightleftharpoons S_2(OH)_2 + S^{--} \quad (13\,a)$$

und weitere Reaktion von $S_2(OH)_2$ bzw. S_2^{++}.

[1] $S_2O_3^-$ ist nach BANCROFT (*4*) das erste Oxydationsprodukt von $S_2O_3^{--}$ bei der anodischen Oxydation, ebenso wie SO_3^- das erste Oxydationsprodukt von SO_3^{--} darstellt. Der Zerfall der Thioschwefelsäure verläuft also nach HANSEN über das gleiche Zwischenprodukt wie die Oxydation.

Auch die Bildung von Trithionat aus N_4S_4 (*156*), (*207*), (*65*) sowie aus $S_4(NH)_4$ (*65*) und S_7NH (*70*) geht nach GOEHRING und Mitarbeitern auf die Reaktion des positiv zweiwertigen Schwefels mit HSO_3^-

$$S^{++} + 2\,HSO_3^- \rightarrow S_3O_6^{--} + 2\,H^+ \qquad (8)$$

zurück.

III. Die Reaktionen der Polythionat-Ionen mit Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ion und mit Thiosulfat-Ion in wäßriger Lösung.

COLEFAX (*16*) hat schon 1908 darauf hingewiesen, daß die höheren Polythionate, $S_4O_6^{--}$ und $S_5O_6^{--}$, lebhaft mit Sulfit reagieren. WEITZ und ACHTERBERG (*204*) zeigten, daß sich auch $S_6O_6^{--}$ mit Sulfit umsetzt. Es finden die Bruttoreaktionen statt:

$$S_4O_6^{--} + SO_3^{--} \rightarrow S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--} \qquad (17a)$$

$$S_5O_6^{--} + 2\,SO_3^{--} \rightarrow S_3O_6^{--} + 2\,S_2O_3^{--} \qquad (41)$$

$$S_6O_6^{--} + 3\,SO_3^{--} \rightarrow S_3O_6^{--} + 3\,S_2O_3^{--}. \qquad (42)$$

Diese Umsetzungen sind von RASCHIG (*150*) und besonders von KURTENACKER (*107*), (*115*), (*108*) zur quantitativen Bestimmung der Polythionate benutzt worden. FOERSTER und CENTNER (*38*) haben die Kinetik des Sulfitabbaus von Tetrathionat (17a) und von Pentathionat (41) untersucht. Sie fanden, daß es sich um Reaktionen zweiter Ordnung handelt. Die Reaktion (41) geht stufenweise vor sich, und zwar nach (43) und (17a):

$$S_5O_6^{--} + SO_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + S_2O_3^{--}. \qquad (43)$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist für den Vorgang (43) etwa 22mal größer als für (17a). Wenn man Sulfit im Überschuß verwendet, so verlaufen die Reaktionen vollständig; geht man von äquivalenten Mengen Sulfit und Polythionat aus, so stellen sich Gleichgewichte ein (*38*). Durch Zusatz von H^+ wird der Ablauf der Reaktionen (17), (32), (16) verlangsamt; das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Ionen SO_3^{--} und HSO_3^- am Sulfitabbau der Polythionate beteiligt sind, und daß die Konzentration dieser Ionen durch Zusatz von Säure verringert wird:

$$HSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + H_2O. \qquad (44)$$

Daß der Sulfitabbau der Polythionate durch eine Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen zustande kommt, kann man daran erkennen (vgl. Abb. 3), daß ein Zusatz von Neutralsalz die Reaktionsgeschwindigkeit steigert (*183*). Nach BRÖNSTEDT (*12*) wirken Neutralsalze nämlich auf Reaktionen zwischen gleichsinnig geladenen Partnern

katalytisch. Man formuliert die Einzelvorgänge für neutrale und saure Lösungen am besten folgendermaßen:

$$S_4O_6^{--} + HSO_3^- \rightleftharpoons S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+ \quad (17)$$

$$S_5O_6^{--} + HSO_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+ \quad (32)$$

$$S_6O_6^{--} + HSO_3^- \rightleftharpoons S_5O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+. \quad (16)$$

Umkehrung der Vorgänge (17) und (32) in saurer Lösung haben qualitativ FOERSTER und CENTNER (*38*), quantitativ STAMM, SEIPOLD und GOEHRING (*183*) beschrieben, nachdem bereits KURTENACKER und KAUFMANN (*117*), (*118*) die Existenz der Gleichgewichte wahrscheinlich gemacht hatten. Eine Umkehrung der Reaktion (16) konnte dagegen von diesen Autoren nicht nachgewiesen werden. Vergleiche aber die Hinweise von KURTENACKER und CZERNOTZKY (*110*) auf eine solche Reaktion.

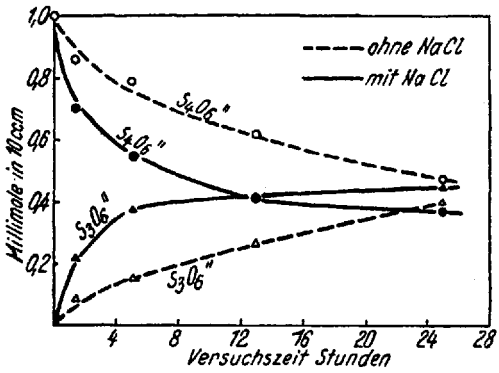


Abb. 3. Umsetzung von $S_4O_6^{--}$ mit einer äquimolekularen Menge von schwefliger Säure bei $p_H = 1{,}7$ und 25°. Einfluß eines Zusatzes von Natriumchlorid. [Abbildung aus Z. anorg. allg. Chem. **247**, 292 (1941).]

Die Reaktionen zwischen Polythionat und Sulfit sind früher nur darauf zurückgeführt worden, daß SO_3^{--} eine große Tendenz hat, Schwefel aufzunehmen und in den koordinativ 4-bindigen Zustand überzugehen (*40*), (*38*). Man hat den Vorgang also z. B. als Abgabe von S aus $S_4O_6^{--}$ ($\rightarrow S_3O_6^{--}$) und Aufnahme von S durch SO_3^{--} ($\rightarrow S_2O_3^{--}$) gedeutet. Foss (*54*) sieht dagegen in dem Vorgang einen Austausch der S_2O_3-Gruppe gegen die SO_3-Gruppe, zu dem $S_4O_6^{--}$ auf Grund der Formulierung

$$S_4O_6^{--} = (O_3S_2)(S_2O_3^{--}) \quad \text{bzw.} \quad {}^-O_3S \cdot S \cdot S_2O_3^-$$

befähigt sein soll. Bei dem Sulfitabbau von Tetrathionat nach (17a) müßte dann folgende Reaktion stattfinden:

$$O_3S_2(S_2O_3^{--}) + SO_3^{--} \rightarrow O_3S_2(SO_3^{--}) + S_2O_3^{--}. \quad (17b)$$

Diese Deutung der Reaktion ist nach den Versuchen von CHRISTIANSEN und DROST-HANSEN (*15*) richtig; denn wenn man für die Reaktion (17a) ein Sulfit verwendet, das S^{35} enthält, dann wird S^{35} in das entstehende *Trithionat* eingebaut, und es entsteht *nicht* Thiosulfat mit S^{35}; das letztere müßte dann erwartet werden, wenn dem Tetrathionat durch Sulfit

lediglich Schwefel entzogen worden wäre. Der Sulfitabbau des Tetrathionates kann demnach formuliert werden:

$$^{-}O_3S\cdot S\cdot S_2O_3^{-} + S^{35}O_3^{--} \rightarrow {}^{-}O_3S\cdot S\cdot S^{35}O_3^{-} + S_2O_3^{--}. \qquad (17c)$$

Entsprechend werden von Foss die Reaktionen von $S_5O_6^{--}$ und $S_6O_6^{--}$ als Austauschreaktionen eines Schwefel(II)-dithiosulfates bzw. eines Dischwefel(II)-dithiosulfates gedeutet:

$$[S(S_2O_3)_2]^{--} + \overset{\times}{S}O_3^{--} \rightarrow [(S_2O_3)S(\overset{\times}{S}O_3)]^{--} + S_2O_3^{--}, \qquad (43a)$$

$$[S_2(S_2O_3)_2]^{--} + \overset{\times}{S}O_3^{--} \rightarrow [(S_2O_3)S_2(\overset{\times}{S}O_3)]^{--} + S_2O_3^{--} \qquad (16a)$$

bzw.

$$[S(S_2O_3)_2]^{--} + 2\,\overset{\times}{S}O_3^{--} \rightarrow [S(\overset{\times}{S}O_3)_2]^{--} + 2\,S_2O_3^{--}. \qquad (41a)$$

Die Existenz der Reaktionen der Polythionate mit Hydrogensulfit, d.h. der Gleichgewichte (17) und (32) und der Reaktion (16), macht es verständlich, daß sich jede Polythionatlösung, die SO_3^{--}, HSO_3^{-} oder $S_2O_3^{--}$ enthält, unter Bildung von allen anderen Polythionaten ($S_3O_6^{--}$, $S_4O_6^{--}$ und $S_5O_6^{--}$) zersetzt. Das Mengenverhältnis, in dem die einzelnen Polythionate aus dem Ausgangspolythionat entstehen, hängt vom p_H-Wert der Lösung ab.

Analog den Polythionaten können *Seleno*polythionate reagieren. Nach Foss (*56*) ist die Reaktion

$$[Se(\overset{\times}{S}O_3)_2]^{--} + 2\,S_2O_3^{--} \rightleftharpoons [Se(S_2O_3)_2]^{--} + 2\,\overset{\times}{S}O_3^{--} \qquad (45)$$

möglich. Selenopolythionate verhalten sich wie Sulfite bzw. wie Thiosulfate von Se^{++}.

Ebenso kann *Tellur*opentathionat mit nucleophilen Reagentien als Derivat von Te^{++}, $[Te(S_2O_3)_2]^{--}$, unter Austausch von $S_2O_3^{--}$ reagieren (*57*).

IV. Die Reaktionen der Polythionat-Ionen mit Cyanid-Ion.

Die Umsetzung zwischen CN^{-} und $S_4O_6^{--}$ wurde 1892 durch Meinecke (*135*) aufgefunden und durch Gutmann (*78*), Mackenzie und Marshall (*130*), vor allem durch Kurtenacker und Mitarbeiter (*106*), (*113*), (*109*) untersucht. Es zeigte sich, daß in verdünnter Lösung und in der Kälte die Umsetzung:

$$S_4O_6^{--} + CN^{-} + OH^{-} \rightarrow CNS^{-} + S_2O_3^{--} + HSO_4^{-} \qquad (46)$$

stattfindet. Nur in konzentrierten Lösungen und in der Hitze ist die weitere Reaktion

$$S_2O_3^{--} + CN^{-} \rightarrow CNS^{-} + SO_3^{--} \qquad (47)$$

möglich. Reaktion (46) läßt sich zur quantitativen Bestimmung von $S_4O_6^{--}$ benutzen. Ganz analog dem Tetrathionat-Ion verhalten sich

Pentathionat-Ion und Hexathionat-Ion gegen Cyanid (*109*), (*166*), (*110*), (*108*):

$$S_5O_6^{--} + 2\,CN^- + OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 2\,CNS^- + HSO_4^-, \quad (48)$$

$$S_6O_6^{--} + 3\,CN^- + OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3\,CNS^- + HSO_4^-. \quad (49)$$

Reaktion (48) verläuft sicher, Reaktion (49) wahrscheinlich in Stufen:

$$S_5O_6^{--} + CN^- \rightarrow S_4O_6^{--} + CNS^-, \quad (50)$$

$$S_4O_6^{--} + CN^- + OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + CNS^- + HSO_4^-. \quad (46)$$

Die Kinetik dieser Reaktionen wurde von FORESTI (*49*) und von ISHIKAWA (*94*), (*96*) verfolgt. Die Reaktionen sind bimolekular in bezug auf Polythionat-Ion und Cyanid-Ion. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit $S_5O_6^{--}$ ist größer als die Geschwindigkeit der Reaktion mit $S_4O_6^{--}$. H^+ verzögert die Umsetzungen.

Nach Foss (*54*) hat man die Umsetzungen ebenso zu deuten, wie die Reaktionen der Polythionate mit Sulfit; Tetrathionat-Ion reagiert „halogenähnlich":

$$^-O_3S\cdot S\cdot S_2O_3^- + CN^- \rightarrow [O_3S\cdot S\cdot CN]^- + S_2O_3^{--}, \quad (51)$$

$$O_3S\cdot S\cdot CN^- + OH^- \rightarrow [O_3SOH]^- + SCN^-. \quad (52)$$

Pentathionat-Ion reagiert als Schwefel(II)-di-thiosulfat:

$$[S(S_2O_3)_2]^{--} + CN^- \rightarrow [(S_2O_3)S(CN)]^- + S_2O_3^{--}, \quad (53)$$

$$[O_3S_2\cdot S\cdot CN]^- + S_2O_3^{--} \rightarrow [O_3S\cdot S\cdot S_2O_3]^{--} + SCN^-. \quad (54)$$

Anschließend können die Reaktionen (51) und (52) eintreten. Bei Anwesenheit von CN^- im Überschuß sind aber nach Foss die Reaktionen:

$$[O_3S_2\cdot S\cdot CN]^- + CN^- \rightarrow [O_3S\cdot S\cdot CN]^- + SCN^-, \quad (55)$$

$$[O_3S\cdot S\cdot CN]^- + OH^- \rightarrow [O_3SOH]^- + SCN^- \quad (56)$$

wahrscheinlicher[1].

Ganz anders als die höheren Polythionate verhält sich Trithionat-Ion gegen Cyanid-Ion [RASCHIG (*150*)]. Nach Foss reagiert $S_3O_6^{--}$ wie $(O_3S_2)(SO_3^{--})$, bzw. wie $^-O_3S\cdot S\cdot SO_3^-$ (*54*):

$$^-O_3S\cdot S\cdot SO_3^- + CN^- \rightarrow [O_3S\cdot S\cdot CN]^- + SO_3^{--}, \quad (57)$$

$$[O_3S\cdot S\cdot CN]^- + OH^- \rightarrow [O_3SOH]^- + SCN^-. \quad (52)$$

[1] Es läge an sich nahe, ähnlich wie die Umsetzungen mit CN^- auch diejenigen Reaktionen zu deuten, die dafür verantwortlich sind, daß $S_4O_6^{--}$ und $S_5O_6^{--}$ die Jod-Acid-Reaktion beschleunigen (*137*). Diese Reaktionen sind in neuerer Zeit kinetisch untersucht worden von HOFMAN-BANG und Mitarbeitern (*90*), (*91*). Danach ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion eine primäre Umsetzung zwischen $S_nO_6^{--}$ und N_3^-.

V. Der Zerfall der Polythionate in wäßriger Lösung.

Die Polythionat-Ionen, $S_xO_6^{--}$ ($x = 3$ bis 6), sind in wäßriger Lösung nur kurze Zeit beständig; sie erleiden einen spontanen Zerfall, und es entsteht nach Bildung verschiedener Zwischenprodukte schließlich Sulfat-Ion, Sulfit-Ion und — aus den schwefelreicheren Polythionat-Ionen — Thiosulfat-Ion und Schwefel [vgl. hierzu besonders (*124*)]. Die Beständigkeit der einzelnen Polythionate zeigt in Abhängigkeit vom p_H-Wert Abb. 4.

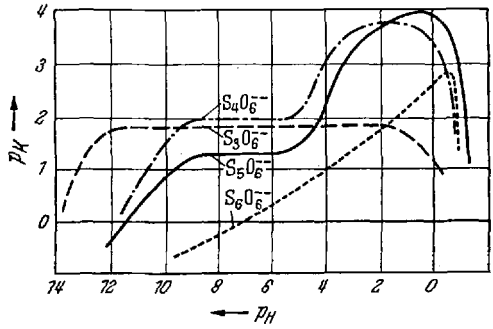
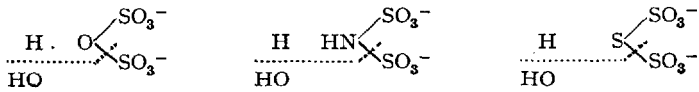


Abb. 4. Zersetzungskurven der Polythionate. (*K* berechnet für eine Reaktion 1. Ordnung und 50°.) [Abbildung aus Z. anorg. allg. Chem. 224, 417 (1935).]

Trithionat (*36*), (*93*) zerfällt in saurer und in schwach alkalischer Lösung (bei $p_H \leqq 12$) nach:

$$\left.\begin{array}{l} S_3O_6^{--} + H_2O \rightarrow \\ \rightarrow S_2O_3^{--} + SO_4^{--} + 2\,H^+. \end{array}\right\} \quad (58)$$

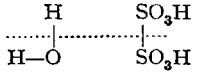
Bei Zimmertemperatur zerfällt in diesem Sinne nach KURTENACKER und KAUFMANN (*117*) eine 0,1-n $K_2S_3O_6$-Lösung innerhalb von 28 Tagen zu 55%. Dieser Zerfall ist nach FOERSTER und HORNIG (*40*), (*34*) eine normale Verseifungsreaktion und als solche vergleichbar mit der Spaltung von *Disulfat-Ion*, $S_2O_7^{--}$, und von *Imidodisulfonat-Ion*, $HN(SO_3)_2^{--}$, durch Wasser:



Die dem Trithionat entsprechende Selenverbindung, $Se(SO_3)_2^{--}$, erleidet Hydrolyse im gleichen Sinn (*42*):

$$Se(SO_3)_2^{--} + HO^- \rightarrow SeSO_3^{--} + SO_4^{--} + H^+. \quad (58a)$$

Schließlich ist der Zersetzungsreaktion des $S_3O_6^{--}$ formal auch die Spaltung der *Dithionsäure* in schweflige Säure und in Schwefelsäure analog (*208*), (*95*), (*174*), (*139*), (*176*):



Die Geschwindigkeit der Hydrolysenreaktion des Trithionat-Ions ist verhältnismäßig klein und im Gegensatz zur Hydrolyse des Dithionat-Ions in weiten Grenzen unabhängig von der H^+-Konzentration der Ausgangslösung. Bei 40° und bei einem p_H-Wert (zu Beginn der Reaktion) zwischen 0,5 und 13 zersetzt sich eine 0,13-m Lösung von $K_2S_3O_6$

in etwa 27 Std zur Hälfte; bei 50° beträgt diese Halbwertszeit etwa 20 Std (*124*), (*69*).

Bei höherer Alkalikonzentration (mindestens $p_H = 13$) tritt eine andere Spaltung des Trithionat-Ions hervor (*48*), (*129*), (*153*), (*120*). Die Reaktion:

$$2\,S_3O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 4\,SO_3^{--} + 3\,H_2O \qquad (59)$$

scheint, wie zuerst HANSEN (*85*) vermutet hat, über Zwischenstufen zu verlaufen:

$$S_3O_6^{--} + 2\,OH^- \rightarrow 2\,SO_3^{--} + S(OH)_2, \qquad (60)$$

$$2\,S(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3\,H_2O. \qquad (61)$$

Als Nebenreaktion kann nach SILBERMAN und SAPUTRJAJEWA (*171*) Trithionat mit 1,5 bis 3-n Lauge bei 100° *Dithionat* in kleinen Mengen liefern.

Polythionate mit mehr als drei Schwefelatomen im Molekül sind Alkalien gegenüber wesentlich empfindlicher als Di- und Trithionat (*187*), (*19*), (*60*), (*150*), (*89*); außerdem sind die Umsetzungen verwickelter.

Für *Tetrathionat-Ion* (*79*), (*80*), (*153*), (*124*) ergibt sich folgendes Bild: Bei längerem Behandeln mit Alkalilauge erfolgt die Reaktion:

$$2\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- = 3\,S_2O_3^{--} + 2\,SO_3^{--} + 3\,H_2O. \qquad (62)$$

Bei $p_H = 8{,}9$ und 50° beobachteten KURTENACKER und Mitarbeiter (*117*), (*124*) hauptsächlich die Reaktion:

$$2\,S_4O_6^{--} = S_3O_6^{--} + S_5O_6^{--} \qquad (63)$$

und bei $p_H = 11{,}5$ (0,5-n NH_3-Lösung) sowie bei 20° in 0,5-n Sodalösung beobachtete GUTMANN (*80*), (*120*), (*124*) die Reaktion:

$$4\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- = 2\,S_3O_6^{--} + 5\,S_2O_3^{--} + 3\,H_2O. \qquad (64)$$

Weitere Reaktion von $S_3O_6^{--}$ nach (58) und (59) unter Bildung von SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} (je nach den Bedingungen in wechselndem Mengenverhältnis) ist bei längeren Versuchszeiten natürlich möglich [vgl. (*80*), (*60*)]. Bei 100° kann aus $S_4O_6^{--}$ nach JOSEPHY (*100*) und GUTMANN (*79*) sogar H_2S (neben SO_2) gebildet werden.

Alle diese Reaktionen wurden verständlich, nachdem Foss (*53*) [vgl. auch (*69*)] gezeigt hatte, daß $S_4O_6^{--}$ in wäßriger Lösung mit Piperidin unter Bildung von Schwefeldipiperidid, Sulfit und Thiosulfat reagieren kann:

$$S_4O_6^{--} + 4\,C_5H_{10}NH = S(NC_5H_{10})_2 + 2\,C_5H_{10}NH_2^+ + SO_3^{--} + S_2O_3^{--}. \qquad (65)$$

Diese Umsetzung deutet darauf hin, daß ein primärer Zerfall von $S_4O_6^{--}$ nach:

$$S_4O_6^{--} = S^{++} + SO_3^{--} + S_2O_3^{--} \qquad (66)$$

bzw. nach:

$$S_4O_6^{--} + 2\,OH^- \rightarrow S(OH)_2 + SO_3^{--} + S_2O_3^{--} \qquad (66a)$$

unter dem Einfluß nucleophiler Reagentien möglich ist. S^{++} bzw. $S(OH)_2$ kann dann weiter reagieren, wie das von seinen Abkömmlingen bekannt ist (vgl. S. 449). Nach GOEHRING und Mitarbeitern (*69*) ergibt sich dann für den Zerfall des Tetrathionat-Ions folgendes:

In *alkalischer Lösung* ist möglich:

$$2\,S(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3\,H_2O. \qquad (67)$$

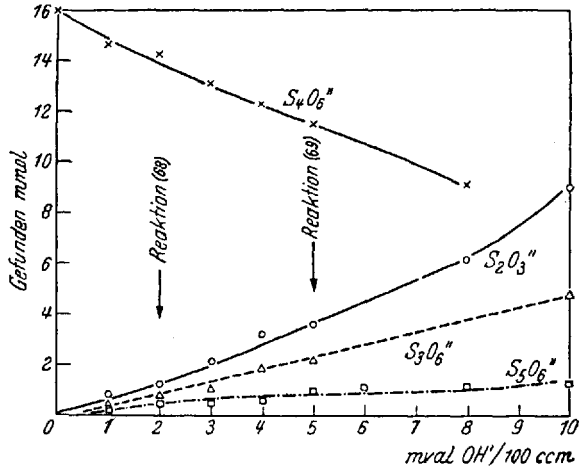


Abb. 5. Zersetzung einer Tetrathionatlösung in Abhängigkeit von der OH-Konzentration der Ausgangslösung. (Ausgangskonzentration an $K_2S_4O_6$: 16 mmol/100 ml Lösung. 25°. Reaktionszeit: 1 Std.) [Abbildung aus Z. anorg. allg. Chem. **254**, 189 (1947)].

Bei Ablauf von (66a) und (67) würde eine Gesamtumsetzung nach (62) entstehen. Außerdem ist aber an einen Sulfitabbau des $S_4O_6^{--}$ zu denken (vgl. Abschnitt III), der zur Bildung von Trithionat Anlaß gibt:

$$\begin{aligned}
&2\,S_4O_6^{--} + 4\,OH^- \rightarrow 2\,S(OH)_2 + 2\,S_2O_3^{--} + 2\,SO_3^{--}\\
&2\,S_4O_6^{--} + 2\,SO_3^{--} \rightarrow 2\,S_3O_6^{--} + 2\,S_2O_3^{--}\\
&2\,S(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3\,H_2O\\
&\overline{4\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 2\,S_3O_6^{--} + 3\,H_2O}.
\end{aligned} \qquad (64)$$

Bei *kleinen OH^--Konzentrationen* wird aus Tetrathionat-Ion nicht nur $S_3O_6^{--}$ und $S_2O_3^{--}$, sondern auch $S_5O_6^{--}$ gebildet. Für sehr kleine Ausgangskonzentrationen von OH^- gilt die Bruttogleichung:

$$8\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 4\,S_3O_6^{--} + 2\,S_5O_6^{--} + 3\,H_2O. \qquad (68)$$

Für größere OH^--Ausgangskonzentrationen dagegen:

$$6\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 3\,S_3O_6^{--} + S_5O_6^{--} + 3\,H_2O. \qquad (69)$$

Den Verlauf der Umsetzung bei verschiedenen OH^--Konzentrationen zeigt Abb. 5 (*69*).

Diese Bruttoumsetzungen kommen dadurch zustande, daß sich der Reaktion (64) der Zerfall des Tetrathionat-Ions nach Gl. (63) bzw. (70) mehr oder weniger überlagert. Dieser Zerfall ist nach Foss (*54*) nichts anderes als ein Übergang des unsymmetrischen Schwefel(II)-sulfit-thiosulfates (Tetrathionat) in symmetrisches Schwefel(II)-di-sulfit (Trithionat) und Schwefel(II)-dithiosulfat (Pentathionat):

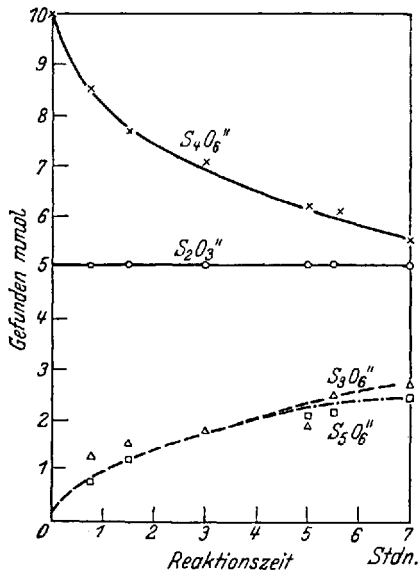


Abb. 6. Hydrolyse von 10 mmol $K_2S_3O_6$ mit 70 ml Wasser bei Gegenwart von 5 mmol $Na_2S_2O_3$ bei 25°. (Ohne $S_2O_3^{--}$ unter den angegebenen Bedingungen keine Hydrolyse.) [Abbildung aus Z. anorg. allg. Chem. **254**, 190 (1947).]

$$2\,[(^{--}O_3S)(S^{++})(S_2O_3^{--})]^{--} \rightarrow \\ \rightarrow [S(SO_3)_2]^{--} + [S(S_2O_3)_2]^{--}. \quad (70)$$

Diese Umsetzung geht vor sich, wenn $S_2O_3^{--}$ zugegen ist; sie verläuft vermutlich über die Zwischenstufen:

$$S_4O_6^{--} + S_2O_3^{--} \rightleftharpoons S_5O_6^{--} + SO_3^{--}, \quad (71)$$

$$S_4O_6^{--} + SO_3^{--} \rightleftharpoons S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--}. \quad (17a)$$

Da bei einem solchen Reaktionsablauf $S_2O_3^{--}$ zurückgebildet wird, wirkt es nur katalytisch auf die Tetrathionatzersetzung nach (70). Der katalytische Effekt, der schon von COLEFAX (*17*) entdeckt worden ist, ist sehr groß. Während sich in einer 0,14-m neutralen Tetrathionatlösung bei 25° erst nach etwa 70 Std die ersten Spuren von $S_5O_6^{--}$ nachweisen lassen (*69*) und eine 0,1-m Lösung erst nach 39 Tagen zu etwa 26% zerfallen ist (*117*), verläuft die Zersetzung nach (70) bei Gegenwart von $S_2O_3^{--}$ recht rasch (*118*). Vgl. hierzu Abb. 6 (*69*).

Die durch Thiosulfat-Ion katalysierte Umsetzung verläuft bei Gegenwart von Neutralsalzen schneller als ohne Salzzusatz (*54*), (*69*); dies ist ein Hinweis darauf, daß an der Reaktion gleichsinnig geladene Ionen teilnehmen (*12*), wie das der Weg über (71) und (17a) auch erwarten läßt.

Die Hydrolyse von *Pentathionat-Ion* verläuft ähnlich der Hydrolyse von Tetrathionat-Ion in *neutraler Lösung* ziemlich langsam. Bei 25° ist auch nach 24 stündigem Stehen in einer etwa 0,15-m Lösung noch keine Zersetzung zu bemerken (*69*). Setzt man aber $S_2O_3^{--}$ zu, so setzt auch in neutraler Lösung sofort eine Zersetzung ein, die im wesentlichen (*34*), (*117*) nach:

$$S_5O_6^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + S \quad (72)$$

vor sich geht. Auch $S_3O_6^{--}$ wirkt auf diese Reaktion katalytisch (*117*). Der Grund hierfür liegt wohl aber darin, daß $S_3O_6^{--}$ langsam unter Bildung des eigentlichen Katalysators, $S_2O_3^{--}$, nach (58) zerfällt. Der katalytische Einfluß von $S_2O_3^{--}$ auf (72) wurde zuerst verfolgt von FOERSTER und HORNIG (*40*), dann von KURTENACKER und Mitarbeitern (*117*), (*118*), (*124*), von FOSS (*54*), (*58*) und von GOEHRING und Mitarbeitern (*69*).

Die analoge, ebenfalls durch $S_2O_3^{--}$ katalysierte Reaktion kann *Hexathionat-Ion* erleiden (*124*):

$$S_6O_6^{--} \rightarrow S_5O_6^{--} + S. \tag{73}$$

Nach FOSS (*54*), (*58*) ist die Thiosulfatkatalyse eine Austauschreaktion:

$$[S(S_2O_3)_2]^{--} + \overset{\times}{S}_2O_3^{--} \rightleftharpoons S\langle \begin{matrix} \overset{\times}{S}_2O_3^- \\ S_2O_3^- \end{matrix} + S_2O_3^{--}$$

$$[S_2(S_2O_3)_2]^{--} + \overset{\times}{S}_2O_3^{--} \rightleftharpoons S_2\langle \begin{matrix} \overset{\times}{S}_2O_3^- \\ S_2O_3^- \end{matrix} + S_2O_3^{--}.$$

Dabei sollen die Ionen vorübergehend einen energiereicheren Zustand annehmen, in dem sie nach:

$$S\langle \begin{matrix} S_2O_3^- \\ S_2O_3^- \end{matrix} \rightarrow S + [(S_2O_3)_2]^{--}$$

$$S_2\langle \begin{matrix} S_2O_3^- \\ S_2O_3^- \end{matrix} \rightarrow S + S\langle \begin{matrix} S_2O_3^- \\ S_2O_3^- \end{matrix}$$

zerfallen können. Die Tatsache, daß Neutralsalze diese Reaktionen katalysieren (*54*), (*69*) ist mit dieser Auffassung (Reaktion von gleichsinnig geladenen Ionen) im Einklang.

Pentathionat-Ion und *Hexathionat-Ion* ist sehr empfindlich gegen *Alkali*. Neben der Reaktion (72) kann $S_5O_6^{--}$ dann nach:

$$2\,S_5O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 3\,H_2O \tag{74}$$

reagieren (*48*), (*153*), (*120*), (*124*), (*69*)[1]. Nach KURTENACKER, MUTSCHIN und STASTNY (*124*) hat man bei p_H 4,6 bis 3,8 (50°) hauptsächlich mit Umsetzung (*74*) zu rechnen. Bei mittleren p_H-Werten beobachtet man beide Umsetzungen nebeneinander, kombiniert mit dem Abbau des Tetrathionat-Ions durch Lauge (64) und der Reaktion (70). Da (70) und (72) durch $S_2O_3^{--}$ katalysiert werden und dieses nach (74) und (64) entsteht, verläuft die Gesamtumsetzung autokatalytisch.

[1] Bei längerem Kochen kann hier auch H_2S bzw. S^{--} auftreten (*101*), (*187*), (*192*), vermutlich durch Disproportionierung von S nach:

$$4\,S + 6\,OH^- = 2\,S^{--} + S_2O_3^{--} + 3\,H_2O \quad (120) \tag{75}$$

Die Reaktion mit OH^- verläuft vermutlich (*53*) nach:

$$\left.\begin{aligned}[S(S_2O_3)_2]^{--} + OH^- &\rightleftharpoons [S(S_2O_3)(OH)]^- + S_2O_3^{--} \\ &\rightarrow [(S_2O_3)_2]^{--} + S + OH^-\end{aligned}\right\} \quad (72a)$$

$$\left.\begin{aligned}[S_2(S_2O_3)_2]^{--} + OH^- &\rightleftharpoons [S_2(S_2O_3)(OH)]^- + S_2O_3^{--} \\ &\rightarrow [S(S_2O_3)_2]^{--} + S + OH^-.\end{aligned}\right\} \quad (73a)$$

Mit mehr Alkali können die Reaktionen eintreten (*69*):

$$2\,[S(S_2O_3)_2]^{--} + 4\,OH^- \rightarrow 2\,S(OH)_2 + 4\,S_2O_3^{--}, \quad (76)$$

$$2\,S(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3\,H_2O. \quad (67)$$

Daß eine derartige Reaktion wirklich stattfinden kann, zeigt die Reaktion mit *Piperidin* (*52*), (*53*), (*54*), (*69*), bei der aus *Pentathionat-Ion* Thiodipiperidid neben Thiosulfat-Ion erhalten wird:

$$[S(S_2O_3)_2]^{--} + 4\,C_5H_{10}NH \rightarrow S(NC_5H_{10})_2 + 2\,S_2O_3^{--} + 2\,C_5H_{10}NH_2^+. \quad (77)$$

Bei dieser Umsetzung reagiert $S_5O_6^{--}$ als Schwefel(II)-di-thiosulfat-Ion; im $[S(S_2O_3)_2]^{--}$ wird $S_2O_3^{--}$ durch $C_5H_{10}N^-$ ausgetauscht.

Hexathionat ist zu der Reaktion:

$$[S_2(S_2O_3)_2]^{--} + 4\,C_5H_{10}NH \rightarrow S_2(NC_5H_{10})_2 + 2\,S_2O_3^{--} + 2\,C_5H_{10}NH_2^+ \quad (78)$$

befähigt (*54*), die es als Dischwefel-di-thiosulfat charakterisiert.

Der Zerfall der Polythionate in wäßriger Lösung, der zunächst recht kompliziert aussah, ist demnach nichts anderes als eine Umkehrung der Bildungsreaktionen für Polythionate aus S_2^{++} bzw. S^{++}. Er zeigt, daß die Bildungsreaktionen:

$$S^{++} + 2\,HSO_3^- \rightleftharpoons S_3O_6^{--} + 2\,H^+, \quad (8)$$

$$S^{++} + 2\,S_2O_3^{--} \rightleftharpoons S_5O_6^{--}, \quad (9)$$

$$S_2^{++} + 2\,S_2O_3^{--} \rightleftharpoons S_6O_6^{--}, \quad (5a)$$

$$\left.\begin{aligned}S_2^{++} + 2\,HSO_3^- \\ S^{++} + HSO_3^- + S_2O_3^{--} + H^+\end{aligned}\right\} \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + 2\,H^+. \quad (4a)$$

Gleichgewichte sind, die unter dem Einfluß von Kationenacceptoren nach links verschoben werden. Dabei ist teilweiser oder vollständiger Ersatz der $S_2O_3^{--}$- bzw. SO_3^{--}-Gruppen durch das neue Anion möglich.

Diese Zerfallsreaktionen verlaufen ganz ähnlich, wenn man ein Schwefelatom der Polythionate durch *Selen* bzw. *Tellur* ersetzt, also z.B. $[Se(S_2O_3)_2]^{--}$ und $[Te(S_2O_3)_2]^{--}$ betrachtet (*58*).

VI. Die Umsetzung der Polythionate mit Sulfid-Ion und mit Schwefelwasserstoff.

Mit *Alkalisulfid*[1] reagieren die Polythionate allgemein nach der Gleichung (*13*), (*191*), (*31*), (*32*), (*158*), (*150*), (*23*):

$$S_nO_6^{--} + S^{--} = 2\,S_2O_3^{--} + (n-3)\,S. \quad (79)$$

[1] Oder mit anderen Sulfiden, z.B. MnS [FELD (*33*)].

Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung der Polythionate benutzt werden (*108*); sie ist eine der Grundlagen der Patente von W. FELD zur Absorption von H_2S und zur Gewinnung des Kohleschwefels [vgl. (*195*), (*30*)]; weitere Patente (*82*). Die Umsetzung zwischen $S_4O_6^{--}$ bzw. $S_5O_6^{--}$ und S^{--} erfolgt schon bei Zimmertemperatur sehr rasch (*83*). $S_5O_6^{--}$ reagiert etwas träger als $S_4O_6^{--}$. $S_3O_6^{--}$ dagegen reagiert wesentlich langsamer. Die Umsetzung von $S_3O_6^{--}$ erfolgt in zwei Stufen (*150*), (*83*):

$$\text{(I)} \quad S_3O_6^{--} + S^{--} = S_2O_3^{--} + SO_3^{--} + S, \tag{80}$$

$$\text{(II)} \quad SO_3^{--} + S = S_2O_3^{--}. \tag{14a}$$

Das intermediäre Auftreten von Schwefel haben KURTENACKER und GOLDBACH (*115*) an dem vorübergehenden Auftreten einer Gelbfärbung (Polysulfid) erkannt. Auch das andere Zwischenprodukt, SO_3^{--}, konnte von HANSEN (*83*) direkt nachgewiesen werden.

FOSS (*54*) hält es für wahrscheinlich, daß die Umsetzung der Polythionat-Ionen mit S^{--} analog den Umsetzungen mit SO_3^{--} und mit CN^- verläuft, hier also in einem Austausch von $S_2O_3^{--}$ durch S^{--} in $[S_2O_3(S_2O_3^{--})]$ bzw. $[S(S_2O_3)_2]^{--}$ besteht.

Setzt man die Polythionate mit *Schwefelwasserstoff* um, so findet eine Reaktion statt, die viel komplizierter als die Reaktion mit Sulfidion ist. *Trithionat* reagiert mit H_2S bei Zimmertemperatur überhaupt nicht merklich (*19*). *Tetrathionat* setzt sich nach FELD (*32*) und SANDER (*158*) um im Sinne der Gleichung:

$$S_4O_6^{--} + 3\,H_2S = S_2O_3^{--} + 5\,S + 3\,H_2O. \tag{81}$$

Pentathionat soll analog reagieren. Die Reaktion geht langsamer vor sich als mit Tetrathionat-Ion [vgl. (*187*), (*119*)]:

$$S_5O_6^{--} + 3\,H_2S = S_2O_3^{--} + 6\,S + 3\,H_2O. \tag{82}$$

KURTENACKER und KAUFMANN (*119*) wiesen aber darauf hin, daß diese Gleichungen nur bei einem großen Überschuß an H_2S zu verwirklichen sind. In mit Acetat gepufferten Lösungen spielen sich nach HANSEN (*83*) die Primärreaktionen ab:

$$S_4O_6^{--} + H_2S \rightarrow 2\,S_2O_3^{--} + S + 2\,H^+, \tag{83}$$

$$S_5O_6^{--} + H_2S \rightarrow 2\,S_2O_3^{--} + 2\,S + 2\,H^+. \tag{84}$$

Erhöhung der H^+-Konzentration wirkt verlangsamend. Bei Gegenwart von H^+ verläuft die Umsetzung auch viel komplizierter; es entsteht dann aus $S_4O_6^{--}$ mit H_2S auch $S_3O_6^{--}$ und $S_5O_6^{--}$.

GOEHRING und I. APPEL (*3*) führen (in Übereinstimmung mit FOSS) die Umsetzungen von H_2S mit Polythionaten auf Vorgänge zurück, wie sie beim Zerfall der Polythionate in wäßriger Lösung eine Rolle spielen, also Bildung und weitere Reaktionen von S^{++} und S_2^{++}. Die Reaktion ist im einzelnen aber noch nicht geklärt.

Ebenso wie S^{--} und H_2S letzten Endes durch Polythionat-Ion zu Schwefel oxydiert wird, oxydiert $S_4O_6^{--}$ auch die HS-Gruppen von denaturiertem Eiweiß in vitro [ANSON (*2*)].

Zu den Oxydationsreaktionen von Polythionaten gehören weiter die Umsetzungen von $S_3O_6^{--}$ und $S_4O_6^{--}$ mit Arsenit und Stannit, die nach GUTMANN (*76*), (*77*) zu Sulfit, Thioarsenat bzw. Thiostannat und Arsenat bzw. Stannat führen.

VII. Sonstige Reaktionen der Polythionat-Ionen.

Die analytischen Reaktionen der Polythionate, insbesondere auch die Umsetzungen mit Schwermetallionen, sind in diese Übersicht nicht aufgenommen worden. Es kann hier auf das Buch von KURTENACKER (*108*) verwiesen werden.

Es ist bekannt, daß zwischen den Polythionsäuren und dem lyophilen kolloiden Schwefel mannigfaltige Beziehungen bestehen. Am Aufbau der Micelle der Schwefelsole nach RAFFO und nach SELMI sind wahrscheinlich höhere Polythionsäuren beteiligt; die Stabilität der Sole wird nach Auffassung verschiedener Autoren durch die Polythionsäuren bedingt, und viele Eigenschaften der Sole, wie z.B. die irreversible Coagulation durch Lauge werden durch die Reaktionen der Polythionsäuren hervorgerufen. Hier kann auf diesen Zusammenhang nur kurz hingewiesen werden.

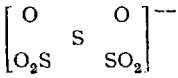
VIII. Die Konstitution der Polythionat-Ionen.

Für die Polythionat-Ionen haben schon BLOMSTRAND (*9*) und MENDELEJEFF (*136*) Formeln vorgeschlagen, die unverzweigte Ketten von Schwefelatomen enthielten, etwa im Sinne von:

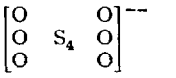
$$\left.\begin{array}{ll} {}^-O_3S{-}S{-}SO_3^-, & {}^-O_3S{-}S{-}S{-}SO_3^-, \\ {}^-O_3S{-}S{-}S{-}S{-}SO_3^-, & {}^-O_3S{-}S{-}S{-}S{-}S{-}SO_3^-. \end{array}\right\} \quad \text{(I)}$$

Später sind diese Formulierungen der Schwefelketten immer wieder angegriffen worden; dazu gaben vor allem die chemischen Reaktionen der Polythionate Anlaß. Es schien z.B. unverständlich zu sein, daß die höheren Polythionate aus ihren Schwefelketten verhältnismäßig leicht Schwefel auf Zusatz von Alkali abgeben (*25*), (*5*), (*151*). Deshalb

schlugen MARTIN und METZ (*133*) sowie VOGEL (*198*) Komplexformeln vor:

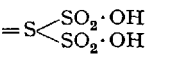


(II)

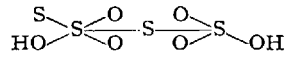


(III)

Außerdem wurden von VOGEL (*199*) und von CHRISTIANSEN (*14*) verzweigte Schwefelketten für möglich gehalten:

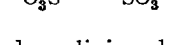


(IV)



(V)

Heute kennt man die Struktur des *Kaliumtrithionates* aus den Röntgenstrukturuntersuchungen von ZACHARIASEN (*209*) genau. Im $K_2S_3O_6$ sind zwei der drei Schwefelatome tetraedrisch umgeben von je 3 O und 1 S. Beiden Tetraedern ist die Ecke, die durch das S-Atom besetzt ist, gemeinsam. Danach bilden also die 3 S-Atome eine gewinkelte Kette:



Der Winkel, den die Verbindungslinien der 3 S-Atome bilden, beträgt 103°. Die Abstände der Atommittelpunkte betragen für

S—S 2,15 Å

S—O 1,50 Å.

Auf Grund dieser Abstandsbestimmungen sind die Bindungen zwischen Schwefel und Schwefel als einfache Elektronenpaarbindungen anzusehen. Die Bindungen zwischen Schwefel und Sauerstoff entsprechen den Bindungen im Sulfat-Ion.

Dafür, daß im *Tetrathionat-Ion* und im *Pentathionat-Ion* ebenfalls gewinkelte, aber nicht verzweigte Schwefelketten vorhanden sind, spricht das Kα-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels in diesen Verbindungen (*27*); die RAMAN-Spektren lassen sich auf dieser Grundlage deuten (*26*), und auch den magnetischen Suszeptibilitäten wird diese Formulierung am besten gerecht (*146*): Die Radikalsuszeptibilität für $S_4O_6^{--}$ ist ziemlich genau doppelt so groß wie für S_2O_3; sie ist gleich der Summe der Radikalsuszeptibilitäten für 2 SO_3 + 2 S [1].

FOSS (*59*) hat besonders darauf hingewiesen, daß die Annahme von unverzweigten Schwefelketten in den Polythionaten auch den chemischen Reaktionen gut entspricht. Die Umsetzungen mit SO_3^{--} und mit CN^-

[1] Die Molrefraktion von $S_4O_6^{--}$ soll allerdings nach GRINBERG (*74*) negativ zweiwertigen Schwefel im Molekül erwarten lassen, was mit den bisher vorgeschlagenen Formeln und auch mit den chemischen Eigenschaften nicht im Einklang steht.

lassen sich formulieren:

$$^{-}O_3S{-}S{-}S{-}S{-}SO_3^{-} + \overset{\times}{S}O_3^{--} \rightarrow {}^{-}O_3S{-}S{-}S{-}\overset{\times}{S}O_3^{-} + S_2O_3^{--}$$

$$^{-}O_3S{-}S{-}S{-}S{-}SO_3^{-} + \overset{\times}{C}N^{-} \rightarrow {}^{-}O_3S{-}S{-}S{-}\overset{\times}{C}N + S_2O_3^{--}$$

$$^{-}O_3S{-}S{-}S{-}CN + \overset{\times}{C}N^{-} \rightarrow {}^{-}O_3S{-}S{-}\overset{\times}{C}N + SCN^{-}$$

$$^{-}O_3S{-}S{-}CN + OH^{-} \rightarrow {}^{-}O_3S{-}OH + SCN^{-}.$$

Diese Umsetzungen treten völlig analog auf bei den *Alkyltetrasulfiden*, die sicher kettenförmig gebaut sind [vgl. z.B. KOCH (*105*)]:

$$R{-}S{-}S{-}S{-}S{-}R + \overset{\times}{S}O_3^{--} \rightarrow R{-}S{-}S{-}S{-}\overset{\times}{S}O_3^{-} + RS^{-}$$

$$R{-}S{-}S{-}S{-}SO_3^{-} + \overset{\times}{S}O_3^{--} \rightarrow R{-}S{-}S{-}\overset{\times}{S}O_3^{-} + S_2O_3^{--}$$

$$R{-}S{-}S{-}SO_3^{-} + \overset{\times}{S}R^{-} \rightarrow R{-}S{-}\overset{\times}{S}{-}R + S_2O_3^{--}.$$

Wie in anderen Schwefelverbindungen[1] liegt auch bei den Polythionaten offenbar nicht die Gruppe $-S\rightarrow S$ oder $-S{=}S$, sondern immer nur die Gruppe $-S{-}S-$ vor.

IX. Übersicht (Tabellen).

Das wesentliche Ergebnis der neueren Arbeiten über die Chemie der Polythionsäuren liegt in der Erkenntnis, daß sich die sehr zahlreichen, scheinbar unübersichtlichen Reaktionen dieser Stoffe auf wenige Grundumsetzungen zurückführen lassen. Nach Kenntnis dieser Grundreaktionen kann man zwanglos die Versuchsergebnisse verstehen, die die älteren Autoren seit der Entdeckung der Polythionsäuren auf diesem Gebiet erhalten hatten. Die wichtigsten Reaktionen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Den Tabellen liegt der folgende Gedankengang zugrunde, der sich im wesentlichen aus den Arbeiten von FOSS, GOEHRING, HANSEN und STAMM ergibt: Die Bildung der Polythionsäuren geht entweder auf eine Oxydation von Thiosulfat-Ion über Thiomonothionat-Radikal zu Tetrathionat-Ion zurück, oder sie wird bewirkt durch Umsetzungen von S^{++} bzw. S_2^{++} mit Bisulfit-Ion oder Thiosulfat-Ion. Die Polythionat-Ionen verhalten sich wie Schwefel(II)-sulfite bzw. Schwefel(II)-thiosulfate, in denen die SO_3- oder die S_2O_3-Gruppen durch andere Gruppen ausgetauscht werden können; mit nucleophilen Reagentien entstehen Abkömmlinge von S^{++} bzw S_2^{+}, wie sie sonst z.B. aus Schwefeldichlorid oder Dischwefeldichlorid erhalten werden. Mit Hydroxyl-Ionen werden primär die Ionen des positiv zweiwertigen Schwefels neben Sulfit-Ion bzw. Thiosulfat-Ion zurückgebildet, die Bildungsreaktionen sind also umkehrbar.

[1] Vgl. dazu z.B. H_2S_2 (*185*), (*29*), $(CH_3)_2S_2$ (*185*), (*200*), $(CH_3)_2S_3$ (*25*), $[(CH_3)_2N]_2S_2$ (*66*), $S_2(OCH_3)_2$ (*161*), (*66*).

Die Bildung der Polythionate.

Ausgangssubstanzen	Wahrscheinliche Reaktionen
S_2Cl_2, S_2Br_2, $S_2(SCN)_2$, $S_2(OCH_3)_2$, $S_2(NR_2)_2$ + HSO_3^- bzw. $S_2O_3^{--}$	$S_2X_2 \rightleftharpoons S_2^{++} + 2X^-$ (1) in saurer Lösung: $S_2^{++} + 2HSO_3^- \rightarrow S_4O_6^{--} + 2H^+$ (2) $S_2^{++} + 2S_2O_3^{--} \rightarrow S_6O_6^{--}$ (3) in alkalischer Lösung: $S_2^{++} + 2OH^- \rightleftharpoons S_2(OH)_2$ (4) $S_2(OH)_2 + OH^- \rightarrow SO_3^{--} + HS^- + 2H^+$ (5) $S_2^{++} + HS^- \rightarrow 3S + H^+$ (6) $S + SO_3^{--} \rightarrow S_2O_3^{--}$ (7)
SCl_2, $S(OCH_3)_2$, $S(NR_2)_2$ + HSO_3^- bzw. $S_2O_3^{--}$	$SX_2 \rightleftharpoons S^{++} + 2X^-$ (8) in saurer Lösung: $S^{++} + 2HSO_3^- \rightarrow S_3O_6^{--} + H^+$ (9) $S^{++} + 2S_2O_3^{--} \rightarrow S_5O_6^{--}$ (10) in alkalischer Lösung: HS^-, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ nach Reaktionen, die (4) bis (7) analog sind
$H_2S + SO_2$	in saurer Lösung: $H_2S + SO_2 \quad S_2(OH)_2 \rightleftharpoons S_2^{++} + 2OH^-$ (11) weitere Reaktionen nach (2), (3), (6), (7) in schwach alkalischer Lösung: (11), (6), (7)
SO_2, H_2SO_3, HSO_3^- Disproportionierung bei Gegenwart von NH_3, NH_4^+, SeO_2, J^-	$2S^{4+} \rightarrow S^{6+} + S^{2+}$ (12) $3S^{4+} \rightarrow 2S^{6+} + S$ (13) weitere Reaktion nach (7), (9), (10)
$S + H_2O$	$2S \rightleftharpoons S^{++} + S^{--}$ (14) weitere Reaktion nach (11), (9)
S_4N_4, $S_4(NH)_4$, $S_7(NH)$ + HSO_3^-	$S_4N_4 + 12H^+ \rightarrow 4NH_3 + 2S^{4+} + 2S^{2+}$ (15) $S_4(NH)_4 + 8H^+ \rightarrow 4NH_3 + 4S^{2+}$ (16) $S_7(NH) + 2H^+ \rightarrow NH_3 + S^{2+} + 6S$ (17) weitere Reaktion nach (9)
$S_2O_3^{--}$ + Oxydationsmittel	$2S_2O_3^{--} \rightleftharpoons 2S_2O_3^- + 2\Theta$ $2S_2O_3^- \rightarrow S_4O_6^{--}$ (18)
$S_2O_3^{--} + H^+$	$S_2O_3^{--} + 6H^+ \rightarrow 2S^{++} + 3H_2O$ (?) (19) $S_2O_3^{--} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S$ (7a) weitere Reaktion nach (10), (9)
$S_2O_3^{--} + H^+$ bei Gegenwart von As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Sn^{IV}, Mo^{VI}	$As^{+++} + 3S_2O_3^{--} \rightarrow [As(S_2O_3)_3]^{---}$ (20) $[As(S_2O_3)_3]^{---} \rightarrow AsS^+ + 2S_2O_3^- + SO_3^{--}$ (21) $2S_2O_3^- \rightarrow S_4O_6^{--}$ [s. (18)] (22) $S_2O_3^- + S \rightarrow S_3O_3^-$ (23) $2S_3O_3^- \rightarrow S_6O_6^{--}$ (24)

Reaktionen von Polythionat-Ionen.

Beobachtete Reaktionen	Wahrscheinliche Reaktionen
	Austauschreaktion von:
$S_4O_6^{--} + HSO_3^- \rightleftharpoons S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+$	$S_2O_3(S_2O_3^{--})$ (25)
$S_5O_6^{--} + HSO_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+$	$S(S_2O_3)_2^{--}$ (26)
$S_6O_6^{--} + HSO_3^- \rightarrow S_5O_6^{--} + S_2O_3^{--} + H^+$	$S_2(S_2O_3)_2^{--}$ (27)
$S_4O_6^{--} + CN^- + OH^- \rightarrow CNS^- + S_2O_3^{--} + HSO_4^-$	$O_3S_2(S_2O_3^{--})$ (28)
$S_5O_6^{--} + CN^- \rightarrow S_4O_6^{--} + CNS^-$	$S(S_2O_3)_2^{--}$ (29)
$S_6O_6^{--} + CN^- \rightarrow S_5O_6^{--} + CNS^-$	$S_2(S_2O_3)_2^{--}$ (30)
$S_3O_6^{--} + CN^- + OH^- \rightarrow CNS^- + SO_3^{--} + HSO_4^-$	$O_3S_2(SO_3^{--})$ (31)
$S_3O_6^{--} + S^{--} \rightarrow S_2O_3^{--} + SO_3^{--} + S$	(32)
$SO_3^{--} + S \rightarrow S_2O_3^{--}$	(7)
$S_nO_6^{--} + S^{--} \rightarrow 2\,S_2O_3^{--} + (n-3)\,S$	(33)

Zerfall der Polythionate in wäßriger Lösung.

Beobachtete Reaktionen	Wahrscheinliche Reaktionen
$S_3O_6^{--} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{--} + SO_4^{--} + 2\,H^+$	wie Hydrolyse von $S_2O_6^{--}$, $S_2O_7^{--}$
$2\,S_3O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 4\,SO_3^{--} + 3\,H_2O$	$2\,S_3O_6^{--} \rightarrow 4\,SO_3^{--} + 2\,S^{++}$ (9*) $2\,S^{++} + 6\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{--} + 3\,H_2O$ (19*)
$2\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 3\,S_2O_3^{--} + 2\,SO_3^{--} + 3\,H_2O$ $4\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 2\,S_3O_6^{--} + 5\,S_2O_3^{--} + 3\,H_2O$	A $\{S_4O_6^{--} \rightarrow S^{++} + SO_3^{--} + S_2O_3^{--}$ und weitere Reaktion nach (19*), (25)
$2\,S_4O_6^{--} \rightarrow S_3O_6^{--} + S_5O_6^{--}$	B $\{S_4O_6^{--} + S_2O_3^{--} \rightarrow S_5O_6^{--} + SO_3^{--}$ (26a) $S_4O_6^{--} + SO_3^{--} \rightarrow S_3O_6^{--} + S_2O_3^{--}$ (25a)
$8\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 4\,S_3O_6^{--} + 2\,S_5O_6^{--} + 3\,H_2O$ $6\,S_4O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 3\,S_3O_6^{--} + S_5O_6^{--} + 3\,H_2O$	Überlagerung von A und B
$S_5O_6^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + S$	$S(S_2O_3)_2^{--} \rightarrow S + S_2O_3(S_2O_3^{--})$ (34)
$2S_5O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 3\,H_2O$	$2\,S_5O_6^{--} \rightarrow 2\,S^{++} + 4\,S_2O_3^{--}$ (10*) und weitere Reaktion (19*)
$S_6O_6^{--} \rightarrow S_5O_6^{--} + S$	$S_2(S_2O_3)_2^{--} \rightarrow S + S(S_2O_3)_2^{--}$ (35)
$2\,S_6O_6^{--} + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^{--} + 2\,S + 3\,H_2O$	$S_6O_6^{--} \rightarrow S_2^{++} + 2\,S_2O_3^{--}$ (3*) $S_2^{++} \rightarrow S + S^{++}$ (36) und weitere Reaktion (19*)

Die mit * bezeichneten Reaktionen stellen die Umkehrung einer Bildungsreaktion dar.

Literatur.

1. ALBERTSON, M. F., and J. P. MCREYNOLDS: Mechanism of the Reaction between Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide in Liquid Media. J. Amer. chem. Soc. **65**, 1690 (1943).
2. ANSON, M. L.: J. gen. Physiol. **24**, 399 (1940).

3. APPEL, I.: Über die Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Polythionatlösungen. Diplomarbeit, Halle 1945.
4. BANCROFT, W. D.: Anode Reactions. Trans. electrochem. Soc. **71**, 195 (1937).
5. BASSET, H., and H. G. DURRANT: The Inter-Relationships of the Sulphur Acids. J. chem. Soc. London **1927**, 1401.
6. BAUMGARTEN, P.: Über die Oxydation wäßriger Alkalisulfitlösung durch Kupfer(II)-salz in Gegenwart von Pyridin. Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1637 (1932).
7. BILTZ, W., u. M. BRÄUTIGAM: Über Thiohydrate des Schwefelkohlenstoffs. Z. anorg. allg. Chem. **162**, 49 (1927).
8. —, u. E. KEUNECKE: Thiohydrate. Z. anorg. allg. Chem. **147**, 171 (1925).
9. BLOMSTRAND, C. W.: Zur Kenntnis der gepaarten Säuren des Schwefels. Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 957 (1870).
10. BLOOMFIELD, G. F.: J. chem. Soc. London **1947**, 1547.
11. BOSCH, C.: Mitteilungen über die Verarbeitung des Ammoniaks auf Düngesalze. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **24**, 365 (1918).
12. BRÖNSTEDT, I. N.: Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Z. physik. Chem. **102**, 169 (1922).
13. CHANCEL, G., et E. DIACON: Sur les reactions et la generation des acides de la serie thionique. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **56**, 710 (1863). J. prakt. Chem. **90**, 55 (1863).
14. CHRISTIANSEN, I. A.: Über die Konstitution einiger den Polythionsäuren analogen Polythionverbindungen. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **34**, 638 (1928).
15. —, and W. DROST-HANSEN: Mechanism of Recomposition and Formation of a Sulphinic Acid. Nature **164**, 759 (1949).
16. COLEFAX, A.: The Action of Potassium Sulphite on Potassium Tetrathionate in Aqueous Solution. J. chem. Soc. London **93**, 798 (1908).
17. CURTIUS, TH., u. F. HENKEL: Über die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus WACKENRODERs Lösung. J. prakt. Chem. [2] **37**, 137 (1888).
18. DALTON: durch GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. I, Abt. 1, S. 587.
19. DEBUS, A.: Über die Zusammensetzung der WACKENRODERschen Flüssigkeit und die Bildungsweise der darin vorkommenden Körper. Liebigs Ann. Chem. **244**, 76 (1888).
20. DEINES, O. v.: Über die Zersetzung von Thiosulfat durch Salzsäure. Z. anorg. allg. Chem. **177**, 13 (1929).
21. —, u. E. CHRISTOPH: Schwermetallpolythionate und ihre Darstellung. Z. anorg. allg. Chem. **213**, 209 (1933).
22. —, u. H. GRASSMANN: Die Vorgänge bei der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in wäßrigen und alkalischen Lösungen und ihre präparative Ausnutzung. Z. anorg. allg. Chem. **220**, 337 (1934).
23. DEMÖFF, F.: Beiträge zur Kenntnis der Tri- und Tetrathionate. Diss. Hannover 1923.
24. Destrée u. Co.: Verfahren zur Herstellung von Alkalithiosulfaten. D.R.P. 208633 (1909).
25. DONOHUE, I., and V. SCHOMAKER: Die Molekularstruktur von Dimethyltrisulfid. J. chem. Physics **16**, 192 (1948).
26. EUCKEN, M., u. J. WAGNER: Schwefelverbindungen III. Polythionate. Acta phys. Austriaca **1**, 379 (1948).
27. FAESSLER, A., u. M. GOEHRING: Unveröffentlichte Versuche.
28. FARMER, E. H., and F. W. SHIPLEY: J. chem. Soc. London **1947**, 1519.

29. FEHÉR, F., u. M. BAUDLER: Beiträge zur Chemie des Schwefels. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **47**, 844 (1941).
30. FELD, W.: Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. D.R.P. 202349 (1907).
31. — Natriumthiosulfat als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie. Z. angew. Chem. **24**, 290, 1161 (1911).
32. — Über die Bindung von Ammoniak allein oder zusammen mit Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsulfat und freiem Schwefel. Z. angew. Chem. **25**, 705 (1912).
33. — Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freiem Schwefeldioxyd. Z. angew. Chem. **26**, 288 (1913).
34. FOERSTER, F.: Über Bildung und Zersetzung von Polythionaten. Z. anorg. allg. Chem. **139**, 246 (1924).
35. — Über die Bildung und Zersetzung von Polythionaten. Z. anorg. allg. Chem. **141**, 228 (1924).
36. — Über Bildung und Zersetzung von Polythionaten. Z. anorg. allg. Chem. **144**, 337 (1925).
37. — Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VIII. Z. anorg. allg. Chem. **177**, 61 (1928).
38. —, u. K. CENTNER: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. IV. Über die Einwirkung der schwefligsauren Salze auf Polythionate. Z. anorg. allg. Chem. **157**, 45 (1926).
39. —, u. E. HAUFE: Über die Zersetzung wäßriger Bisulfitlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **177**, 17 (1929).
40. —, u. A. HORNIG: Zur Kenntnis der Polythionsäuren. Z. anorg. allg. Chem. **125**, 86 (1922).
41. —, u. E. KIRCHEISEN: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VII. Über die Wechselwirkung von Bisulfit und Sulfhydrat. Z. anorg. allg. Chem. **177**, 42 (1928).
42. — F. LANGE, O. DROSSBACH u. W. SEIDEL: Über die Zersetzung der schwefligen Säure und ihrer Salze in wäßriger Lösung. Z. anorg. allg. Chem. **128**, 245 (1923).
43. —, u. E. TH. MOMMSEN: Beitrag zur Kenntnis der Thiosulfate. Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 258 (1924).
44. —, u. O. SCHMIDT: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. XII. Z. anorg. allg. Chem. **209**, 145 (1932).
45. —, u. G. STÜHMER: Über den katalytischen Einfluß der arsenigen Säure auf die Zersetzung des Thiosulfates. Z. anorg. allg. Chem. **206**, 1 (1932).
46. —, u. H. UMBACH: Die Entstehung von Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung des Thiosulfates. Z. anorg. allg. Chem. **217**, 175 (1934).
47. —, u. R. VOGEL: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. III. Das Verhalten der schwefligen Säure zur Thioschwefelsäure. Z. anorg. allg. Chem. **155**, 161 (1926).
48. FORDOS, J., u. A. GÉLIS: Über die Schwefelsäuren. J. prakt. Chem. [2] **50**, 86 (1850).
49. FORESTI, B.: Beitrag zum Studium der Reaktionen des Cyanidions mit dem Tetrathionat- und Pentathionat-Ion. Z. anorg. allg. Chem. **217**, 33 (1934).
50. FORCHHAMMER, M.: Action de l'acide sulfureux sur l'ammoniaque. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **5**, 395 (1837).
51. FOSS, O.: Some new Polythionates. Det. Kgl. Norske Videnskabers Selskab Forhandlinger **14**, Nr. 20, 75 (1941).

52. Foss, O.: Note on Derivatives of Electropositive Sulphur. Det Kgl. Norske Videnskabers Selskab Forhandlinger **15**, Nr. 31, 119 (1942).
53. — Reactions of Polythionates. Det Kgl. Norske Videnskabers Selskab Forhandlinger **16**, Nr. 20, 72 (1943).
54. — Studies on Polythionates and related Compounds. Det Kgl. Norske Videnskabers Selskab Skrifter **1945** Nr. 2. Trondheim 1947.
55. — Dimethyl Ester of Tetrathionic Acid. Tidskr. Kjemi Bergvesen og Metallurgi **1**, 6 (1946).
56. — The Interrelationship between Monoseleno Polythionates. Acta Chem. Scandinavica **3**, 435 (1949).
57. — Salts of Monotelluro Pentathionic Acid. Acta Chem. Scandinavica **3**, 708 (1949).
58. — Displacement Equilibria and Catalysis on Thiosulphates, Xanthates and Dithiocarbamates of Divalent Sulphur, Selenium and Tellurium. Acta Chem. Scandinavica **3**, 1385 (1949).
59. — The Prevalency of Unbranched Sulphur Chains in Polysulphides and Polythionic Compounds. Acta Chem. Scandinavica **4**, 404 (1950).
60. Fromm, E.: Über die niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs. Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3397 (1908).
61. Geitner, C.: Über das Verhalten des Schwefels und der Schwefelsäure zu Wasser bei hoher Temperatur. Liebigs Ann. Chem. **129**, 350 (1864).
62. Gil, J. C., u. J. Beato: Über die Existenz der freien Thioschwefelsäure in Gegenwart von rauchender Salzsäure und über die Herstellung alkoholischer Lösungen von Thioschwefelsäure. Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2451 (1923).
63. Goehring, M.: Zur Kenntnis der Halogenide und Pseudohalogenide des Schwefels. Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 742 (1943).
64. — Über zwei isomere Formen der Sulfoxylsäure. Naturwiss. **32**, 42 (1944).
65. — Über den Schwefelstickstoff, N_4S_4. Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 110 (1947).
66. — Raman-spektroskopische Untersuchungen an Derivaten der Sulfoxylsäure und der thioschwefligen Säure. Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 219 (1947).
67. — Über die Sulfoxylsäure I. Z. anorg. allg. Chem. **253**, 304 (1947).
68. —, u. U. Feldmann: Neue Verfahren zur Darstellung von Kaliumpentathionat und von Kaliumhexathionat. Z. anorg. allg. Chem. **257**, 223 (1948).
69. — W. Helbing u. I. Appel: Über die Sulfoxylsäure III. Die spontane Zersetzung von Polythionatlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **254**, 185 (1947).
70. — H. Herb u. W. Koch: Über das Heptaschwefelimid, S_7NH. Z. anorg. allg. Chem. **264**, 137 (1951).
71. —, u. H. W. Kaloumenos: Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak. Z. anorg. allg. Chem. **263**, 137 (1950).
72. —, u. H. Stamm: Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. V. Z. anorg. allg. Chem. **250**, 50 (1942).
73. —, u. K. D. Wiebusch: Zur Kenntnis der niederen Oxyde des Schwefels. Z. anorg. allg. Chem. **257**, 227 (1948).
74. Grinberg, A. A.: Žhur. prikladnoj. Chim. [russ.] **21**, 425 (1948).
75. Gutbier, A.: Thermische Kolloidsynthesen. Z. anorg. allg. Chem. **152**, 163 (1926).
76. Gutmann, A.: Über die Reduktion der Tetrathionate zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1728 (1905).
77. — Über die Reduktion des Trithionates zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3277 (1905).

78. GUTMANN, A.: Über die Einwirkung von Cyankalium auf Natriumtetrathionat und -dithionat. Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 509 (1906).
79. — Über die Einwirkung von Laugen auf Tetrathionate. Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3614 (1907).
80. — Über die Einwirkung von Carbonaten auf Tetrathionate. Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 300 (1908).
81. HABER, F.: Über die Autoxydation. Naturwiss. **19**, 452 (1931).
82. HANSEN, CH. J.: Absorption von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Gasen. D.R.P. 476382.
83. — Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden auf Polythionate. Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 817 (1933).
84. — Die Polythionatbildung aus Thiosulfaten und Säuren in An- und Abwesenheit von Arsenverbindungen. Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1000 (1933).
85. — Das Verhalten der Polythionate in alkalischen und sauren Lösungen. Ber. dtsch. chem. Ges. 1009 (1933).
86. — Die Rolle der Arsenverbindungen bei der Polythionatbildung aus Thiosulfaten und Säuren. Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1418 (1934).
87. — Die Wirkung von Arsen- und Antimonverbindungen bei der Polythionatbildung aus Thiosulfat. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 535 (1939).
88. —, u. H. WERRES: Die Reaktion zwischen Bisulfit- und Sulfit-Bisulfitlösungen mit Schwefelwasserstoff und ihre technische Ausnutzung. Chemiker-Ztg. **57**, 25 (1933).
89. HEINZE, E.: Reduktion der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung. J. prakt. Chem. **99**, 109 (1919).
90. HOFMAN-BANG, N.: The Jodine — Azide Reaction I. The Catalytic Effect of the Tetrathionate Ion. Acta Chem. Scandinavica **3**, 872 (1949).
91. — The Jodine-Azide Reaction III. The Catalytic Effect of the Pentathionate Ion. Acta Chem. Scandinavica **4**, 450 (1950).
92. HOLST, G.: L'hydrolyse alcaline des chlorures du soufre (S_2Cl_2 et SCl_2) en solution alcoolique. Bull. Soc. chim. France [5] **7**, 276 (1940).
93. HORNIG, A.: Zur Kenntnis des Zerfalls von Trithionatlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **176**, 423 (1928).
93a. I.G.-Farbenindustrie, Frankfurt a.M.: Herstellung von Alkalithiosulfaten. D.R.P. 527956 (1931).
94. ISHIKAWA, F.: Chemical Kinetics of the Reaction between Tetrathionate and Cyanide. Z. physik. Chem. [A] **130**, 73 (1927).
95. —, and H. HAGISAWA: Über die Geschwindigkeit der Zersetzung der Dithionsäure und über deren volumetrische Bestimmung. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. [I] **21**, 484 (1932).
96. — T. MUROVKA u. H. HAGISAWA: Über die Geschwindigkeit der Reaktion von Kaliumcyanid mit Thiosulfat und Tetrathionat. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. [I] **21**, 511 (1932). C. **1933 I**, 2036.
97. JANICKIS, J.: Über die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bisulfitlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **225**, 177 (1935).
98. — Über das Verhalten von Thiosulfat und die Bildung höherer Polythionsäuren in rauchender Salzsäure. Z. anorg. allg. Chem. **234**, 193 (1937).
99. JELLINEK, K.: Über die Leitfähigkeit und Dissoziation von Natriumhydrosulfit und hydroschwefliger Säure im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffverbindungen. Z. physik. Chem. **76**, 257 (1911).
100. JOSEPHY, E.: Über Bildung und Zersetzung von Polythionaten. Z. anorg. allg. Chem. **135**, 21 (1924).

101. Josephy, E., u. E. H. Riesenfeld: Über die Bildung von Polythionaten. Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 252 (1927).
102. Kessler, F.: Über die Polythionsäuren. Pogg. Ann. **74**, 263 (1849).
103. King, C. V., and O. F. Steinbach: Kinetics of the Reaction between Persulfate and Thiosulfate Ions in Dilute Aqueous Solution. J. Amer. chem. Soc. **52**, 4779 (1930).
104. Klein, D.: The Influence of organic liquids upon the interaction of hydrogen sulphide and sulphur dioxyde. J. physic. Chem. **15**, 1 (1911).
105. Koch, H. P.: Absorption Spectra and Structure of Organic Sulphur Compounds. J. chem. Soc. London **1949**, 349, 401.
106. Kurtenacker, A.: Über die Reaktion zwischen Halogencyaniden und Natriumthiosulfat. Z. anorg. allg. Chem. **116**, 243 (1921).
107. — Zur Bestimmung von Tetrathionat mittels Sulfit. Z. anorg. allg. Chem. **134**, 265 (1924).
108. — Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Stuttgart 1938.
109. —, u. A. Bittner: Eine Methode zur Bestimmung der Polythionsäuren nebeneinander. Z. anorg. allg. Chem. **142**, 119 (1924).
110. —, u. A. Czernotzky: Über höhere Polythionate. Z. anorg. allg. Chem. **174**, 179 (1928).
111. — — Die Überführung der Thioschwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren. Z. anorg. allg. Chem. **175**, 367 (1928).
112. —, u. W. Fluss: Die Löslichkeit der Kaliumpolythionate. Z. anorg. allg. Chem. **210**, 125 (1933).
113. —, u. A. Fritsch: Eine neue Methode zur Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit und von Tetrathionat. Z. anorg. allg. Chem. **117**, 202, 262 (1921).
114. —, u. E. Fürstenau: Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Arsen- und Antimonsäure. Z. anorg. allg. Chem. **212**, 289 (1933).
115. —, u. E. Goldbach: Über die Analyse von Polythionatlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **166**, 177 (1927).
116. —, u. I. A. Ivanow: Die Überführung der Thioschwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren. Z. anorg. allg. Chem. **185**, 337 (1930).
117. —, u. M. Kaufmann: Zur Kenntnis der Polythionate I. Die Zersetzung der Polythionate in wäßriger Lösung. Z. anorg. allg. Chem. **148**, 43 (1925).
118. — — Zur Kenntnis der Polythionate II. Der Einfluß von Thiosulfat und Sulfit auf die Beständigkeit der Polythionate. Z. anorg. allg. Chem. **148**, 225 (1925).
119. — — Zur Kenntnis der Polythionate III. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Polythionate. Z. anorg. allg. Chem. **148**, 256 (1925).
120. — — Zur Kenntnis der Polythionate IV. Die Einwirkung von Lauge auf Polythionate. Z. anorg. allg. Chem. **148**, 369 (1925).
121. —, u. G. László: Die Löslichkeit der Natrium- und Ammoniumpolythionate. Z. anorg. allg. Chem. **237**, 359 (1938).
122. —, u. K. Matejka: Über die Darstellung von Tetra- und Trithionat aus Thiosulfat und schwefliger Säure. Z. anorg. allg. Chem. **193**, 367 (1930).
123. — — Über höhere Polythionate. II. Z. anorg. allg. Chem. **229**, 19 (1936).
124. — A. Mutschin u. F. Stastny: Über die Selbstzersetzung von Polythionatlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **224**, 399 (1935).
125. —, u. H. Spielhaczek: Über die Bildung der Polythionate aus Thiosulfat und salpetriger Säure. Z. anorg. allg. Chem. **217**, 321 (1934).
126. Lecher, H., u. A. Goebel: Schwefelrhodanür. Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1483 (1922).

127. LECHER, H., u. TH. WEIGEL: Darstellung von Tetrathionaten sekundärer Amine. D.R.P. 520857. C. **1931 II**, 1643.
128. LENGFELD, F.: Über die Ester der Säure $H_2S_2O_2$ (Thioschwefligesäure?) Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 449 (1895).
129. LEWES, V.: Versuche über die Wirkung von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kalihydrat auf tetrathionsaures und pentathionsaures Kalium. Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 2222 (1882).
130. MACKENZIE, J. E., and H. MARSHALL: The Trithionates and Tetrathionates of the Alkali Metals. J. chem. Soc. London **93**, 1726 (1908).
131. MAGERS, W. W.: Über die Reaktionen, die in der WACKENRODERschen Flüssigkeit stattfinden. Diss. Halle 1940.
132. MARBURG, E. C.: Entsäuerung SO_2-haltiger Gase unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalithiosulfat. D.R.P. 380756 (1923).
133. MARTIN, F., u. L. METZ: Über Energiegehalt und Konstitution der Kaliumpolythionate. Z. anorg. allg. Chem. **127**, 82 (1924).
134. MATTHEWS, E.: The Interaction of Sulphurdioxyde and Hydrogen Sulphide. J. chem. Soc. London **1926**, 2270.
135. MEINECKE, C.: Jodcyan und unterschwefligsaures Natrium. Z. anorg. allg. Chem. **2**, 157 (1892).
136. MENDELEJEFF, D. I. J.: Über die Konstitution der Polythionsäuren. Russ. phys. chem. Soc. **2**, 276 (1870); **3**, 871 (1871). Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 870 (1870).
137. METZ, L.: Über den Nachweis von Sulfiden und Thiosulfaten durch die Jod-Azid-Reaktion. Z. analyt. Chem. **76**, 347 (1929).
138. MEUWSEN, A.: Ester der thioschwefligen Säure. Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 121 (1935).
138a. MEUWSEN, A., u. H. GEBHARDT: Über das Schwefelmonoxyd-diäthyl-acetal. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 937 (1936).
139. MEYER, J.: Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Dithionsäure. Z. anorg. allg. Chem. **222**, 337 (1935).
140. NABL, A.: Über Einwirkungen von Hydroperoxyd. Mh. Chem. **22**, 737 (1901).
141. NEUMANN, B., u. E. FUCHS: Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser. Z. angew. Chem. **38**, 277 (1925).
142. NIKOLAEV, N. S.: Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure. in wäßrigen Lösungen. Žhur. prikladnoj. Chim. [russ.] **12**, 1013 (1939).
143. NOACK, E.: Über die Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser. Z. anorg. allg. Chem. **146**, 239 (1925).
144. ODÉN, S.: Der kolloide Schwefel. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsala, Ser. IV, 3, Nr. 4.
145. PARTINGTON, J. R., and A. F. TIPLER: Potassium Hexathionate. J. chem. Soc. London **1929**, 1382.
146. PASCAL, P.: Recherche magnétochimique des constitutions en chimie minérale I. Les acides du soufre. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **173**, 712 (1921).
147. PRAKKE, F., u. E. STIASNY: Über die Einwirkung von Thiosulfat auf verdünnte Säurelösungen. Rec. trav. chim. Pays-Bas **52**, 615 (1933).
148. RAFFO, M.: Über kolloiden Schwefel. Kolloid-Z. **2**, 358 (1908).
149. RAO, BASRUR, SANJIVA: Studies in the Chemical Behaviour of Sulphur compounds. I. The Hydrolysis of Sulphur Chloride. Proc. Indian Acad. Sci [A] **10**, 423 (1939/40).
150. RASCHIG, F.: Das WALTHER FELD-Verfahren. Z. angew. Chem. **33**, 261 (1920).
151. RASCHIG, F.: Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig u. Berlin 1924.

152. Riesenfeld, E. H.: Über die Bildung und Zersetzung von Polythionaten. Z. anorg. allg. Chem. **141**, 109 (1924).
153. —, u. G. W. Feld: Polythionsäuren und Polythionate. Z. anorg. allg. Chem. **119**, 225 (1921).
154. —, u. G. Sydow: Über den Zerfall des Natriumthiosulfates in salzsaurer Lösung. Z. anorg. allg. Chem. **175**, 49 (1928).
155. Rose, H.: Über das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak. Pogg. Ann. **33**, 235 (1834); **42**, 415 (1837); **61**, 397 (1844).
156. Ruff, O., u. E. Geisel: Zur Konstitution des Schwefelstickstoffs. Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1573 (1904).
157. Salzer, Th.: Über eine neue Bildungsweise der sogenannten Pentathionsäure. Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1696 (1886).
158. Sander, A.: Die Bedeutung des Feldschen Polythionatverfahrens für unsere Wirtschaft und seine wissenschaftlichen Grundlagen. Chemiker-Ztg. **41**, 657 (1917).
159. Sarason, L.: Verfahren zur Herstellung von kolloidal löslichem Schwefel und Selen durch Einwirkenlassen von SO_2 oder SeO_2 auf H_2S oder H_2Se. D.R.P 262467 (1912).
160. Scheffer, J., u. F. Böhm: Über den Zerfall der Thioschwefelsäure. Z. anorg. allg. Chem. **183**, 151 (1929).
161. Scheibe, G., u. O. Stoll: Raman-Spektrum und Dipolmoment der Thioschwefligsäureester und des Schwefelchlorürs. Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1571 (1938).
162. Schenk, P. W.: Die Entstehung von Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung des Natriumthiosulfates. Z. anorg. allg. Chem. **219**, 87 (1934).
163. — Vortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt 1950. Über das Schwefelmonoxyd. XII. Z. anorg. allg. Chem. **265**, 169 (1951).
164. —, u. H. Platz: Über das Schwefelmonoxyd. III. Die Entstehung des Schwefelmonoxyds bei einigen chemischen Umsetzungen. Z. anorg. allg. Chem. **215**, 113 (1933).
165. — — Über das Schwefelmonoxyd. V. Z. anorg. allg. Chem. **222**, 177 (1935).
166. Schuleck, E.: Über die Zersetzung der volumetrischen Natriumthiosulfatlösungen. Z. analyt. Chem. **68**, 391 (1926).
167. Schumann, H.: Über die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak. Z. anorg. allg. Chem. **23**, 43 (1900).
168. Silberman, J. J.: Von der Wechselwirkung des Schwefelwasserstoffs mit den Salzen der schwefligen Säure. Žhur. obščej. Chim. [russ.] **10**, 1257 (1940).
169. —, u. W. M. Friedman: Von der Wechselwirkung des Schwefelwasserstoffs mit Salzen der schwefligen Säure. Žhur. obščej. Chim. [russ.] **10**, 347 (1940).
170. — — Über die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit schwefligsauren Salzen III. Žhur. obščej. Chim. [russ.] **11**, 363 (1941).
171. —, u. L. A. Saputrjajewa: Über die Reaktionen des Zerfalls und der Bildung von Polythionaten I. Dithionat als ein Zerfallsprodukt von Trithionat. J. Chem. gén. **16**, 1397 (1946).
172. Stamm, H.: Ester der thioschwefligen Säure. Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 673 (1935).
173. — Über Zwischenreaktionen und Zwischenstoffe bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure. Chemiker-Ztg. **66**, 560 (1942).

174. STAMM, H., u. R. ADOLF: Zur Kenntnis des Zerfalls der Dithionsäure. Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 726 (1934).
175. —, u. U. FELDMANN: Private Mitteilung.
176. —, u. M. GOEHRING: Die Kinetik der Dithionsäurespaltung. I. Z. physik. Chem. [A] **183**, 89 (1939). II. Z. physik. Chem. [A] **183**, 112 (1939). III. Z. physik. Chem. [A] **183**, 241 (1939).
177. — — Zum Mechanismus der Bildung von Polythionsäuren. Naturwiss. **27**, 317 (1939).
178. — — Zum Mechanismus der Bildung von Polythionsäuren. II. Z. anorg. allg. Chem. **242**, 413 (1939).
179. — — Zur Hydrolyse der Schwefelhalogenide. Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 737 (1943).
180. — — Neuere Ergebnisse der Schwefelchemie. Z. angew. Chem. **58**, 52 (1945).
181. — — u. U. FELDMANN: Neue Verfahren zur Darstellung von Kaliumtrithionat und von Kaliumtetrathionat. Z. anorg. allg. Chem. **250**, 226 (1942).
182. — W. W. MAGERS u. M. GOEHRING: Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Thioschwefelsäure. Z. anorg. allg. Chem. **244**, 184 (1940).
183. — O. SEIPOLD u. M. GOEHRING: Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. IV. Z. anorg. allg. Chem. **247**, 277 (1941).
184. —, u. H. WINTZER: Zur Kenntnis der Alkylthiosulfite. Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2212 (1938).
185. STEVENSON, D. P., and J. Y. J. BEACH: Molecularstructure of some Sulphur Compounds. J. Amer. chem. Soc. **60**, 2872 (1938).
186. STASNY, E., and B. M. DAS: The Reaction between Sodium Thiosulphate and a Mixture of Potassium Bichromate and Sulphuric Acid. J. Soc. chem. Ind. **31**, 753 (1912).
187. STINGL, J., u. TH. MORAWSKI: Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. J. prakt. Chem. [2] **20**, 76 (1879).
188. SOBRERO et SELMI: Ann. Chim. Phys. [3] **28**, 210 (1850).
189. SPOHN, K.: Über höhere Polythionsäuren. Diss. Halle 1930.
190. SPRING, W.: Beiträge zur Kenntnis der Polythionsäuren. Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1108 (1873).
191. — Synthese und Spaltung der Polythionsäuren. Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1160 (1874).
192. SZILAGYI, v.: Die Eigenschaften des Kaliumarsenothiosulfates. Z. anorg. allg. Chem. **113**, 75 (1920).
192a. TAKAMATSU, T., u. H. SMITH: Über Pentathionsäure. Berl. Ber. **15**, 1440 (1882).
193. TARUGI, N., e G. VITALI: Intorno all'azione dell'acqua oxigenate sopra i tiosolfati in presenza di sali metallici. Gazz. dumica ital. **39** I, 418 (1909).
194. TERRES, E., u. F. OVERDICK: Studium über die WALTHER FELDschen Polythionatverfahren. I. Gas- u. Wasserfach **71**, 83 (1928).
195. THIELER, E.: Schwefel. Technische Fortschrittsberichte Dresden u. Leipzig 1936.
196. VAUBEL, W.: Über das Verhalten des Natriumthiosulfates gegen Säuren insbesondere gegen Schwefelsäure und Salzsäure. Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1686 (1889).
197. Verein Rhenania u. F. RUSBERG: Alkalithiosulfate. Brit. P. 197898 (1923).
198. VOGEL, I.: The Constitution of the Thionic Acids. Chem. News **128**, 325, 342 (1924).

199. VOGEL, I.: The Constitution of the Thionic Acids. J. chem. Soc. London **127**, 2248 (1925).
200. VOGEL-HÖGEL, R.: Acta phys. Austriaca **1**, 311 (1948).
201. VORTMANN, G.: Über das Verhalten des Natriumthiosulfates zu Säuren und Metallsalzen. Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2307 (1889).
202. WACKENRODER, H.: Pentathionsäure. Liebigs Ann. Chem. **60**, 189 (1846). Arch. Pharmaz. **97**, 272 (1846).
203. Weiler ter Mer, Chem. Fabrik: Herstellung von Polythionaten aromatischer Basen. D.R.P. 400192 (1925).
204. WEITZ, E., u. F. ACHTERBERG: Über höhere Polythionsäuren I. Hexathionsäure. Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 399 (1928).
205. —, u. H. STAMM: Über die Löslichkeiten von Ammoniumsalzen in Ammoniak. Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **31**, 547 (1925).
205a. — — Über einbasische, mehrbasische und mehrfach einbasische Säuren und ihre Unterscheidung. Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1144 (1927).
206. WILLSTÄTTER, R.: Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat. Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1831 (1903).
207. WOSNESSENSKI, S. A.: Über Schwefelstickstoff. Žhur. russ. fiz. chim. obsscht. **59**, 229 (1927); **60**, 1037 (1928).
208. YOST, D. M., and R. POMEROY: The Decomposition and Oxydation of Dithionic Acid. J. Amer. chem. Soc. **49**, 703 (1927).
209. ZACHARIASEN, W. H.: Die Atomanordnung im Kaliumtrithionat, $K_2S_3O_6$, und die Struktur des Trithionatradikals. Z. Kristallogr. **89**, 529 (1934).

(Abgeschlossen im August 1951.)

Professor Dr. MARGOT GOEHRING, Heidelberg,
Chemisches Institut der Universität, Akademiestraße 5.

Fortsch. chem. Forsch., Bd. 2, S. 484—537 (1952).

Chemie und Aktinidentheorie der Transurane.

Von

REINHARD NAST und TIBOR VON KRAKKAY.

Mit 2 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 484
II. Problemstellung 485
III. Entdeckung der Transurane und Aktinidentheorie 486
IV. Chemie der Aktiniden (Elemente 90—98) 489
A. Chemie der transuranischen Aktiniden (Elemente 93—98) 489
1. Allgemeines über die Verbindungen der Transurane 489
2. Chemie der einzelnen Transurane 490
a) Neptunium 490
b) Plutonium 497
c) Americium 508
d) Curium 510
e) Berkelium 512
f) Californium 513
B. Chemie der cisuranischen Aktiniden (Elemente 90—92) im Rahmen der Aktinidentheorie 513
a) Uran 514
b) Protaktinium 517
c) Thorium 517
V. Physikalische Beweise für den Aktinidcharakter der Elemente 90—98 519
A. Absorptionsspektra der Aktiniden 519
B. Magnetische Momente der Aktiniden 520
C. Krystallographische Daten 521
D. Emissionsspektra 522
VI. Elektronenkonfiguration und Stellung der Aktiniden im Periodischen System 522
VII. Stabilität und Aufbaumöglichkeit höherer Transurane 526
VIII. Nachtrag 531
Literatur 531

I. Einleitung.

In den vergangenen 15 Jahren konnten die bis dahin vorhandenen Lücken des Periodischen Systems durch die künstliche Darstellung der radioaktiven Elemente Technetium ($_{43}$Tc), Prometheum ($_{61}$Pm), Astatium ($_{85}$At) und Francium ($_{87}$Fr) geschlossen werden. Darüber hinaus führten kernphysikalische Arbeiten, vorwiegend amerikanischer Autoren, zu künstlichen Elementen, deren Ordnungszahlen jenseits des Urans liegen und die demgemäß als „Transurane" bezeichnet werden.

Diese Entwicklung, die noch in vollem Fluß begriffen ist, liefert grundsätzlich neue Gesichtspunkte zu einem seit langem diskutierten Problem, nämlich zu der Frage nach der Elektronenkonfiguration der Elemente höchster Ordnungszahlen.

II. Problemstellung.

Nach der klassischen Arbeit von NIELS BOHR über die Quantelung der Elektronenbahnen im Atom, im Jahre 1913, wurde von zahlreichen Autoren immer wieder die Frage diskutiert, in welcher Weise sich der Ausbau der Elektronenbahnen der Elemente vollziehe, die auf das Radon folgen. Schon damals wurde darauf hingewiesen, daß erst das Element der Ordnungszahl 118 Edelgascharakter besitzen müsse, wenn der Aufbau der mit dem Element 87 beginnenden, beim Uran abbrechenden letzten Periode des Systems in der gleichen Weise mit 32 Elektronen erfolgt wie in der vorangegangenen 6. Periode. Dort wird bekanntlich, außer den $6s$- und $6p$-Bahnen, das $4f$-Niveau von Cer ($_{58}$Ce) bis Lutetium ($_{71}$Lu), das $5d$-Niveau von Hafnium ($_{72}$Hf) bis Gold ($_{79}$Au) aufgefüllt. Bei einem analogen Aufbau der mit Francium ($_{87}$Fr) beginnenden 7. Periode ist also hier mit der Komplettierung des $5f$-Niveaus, unter Bildung einer „lanthanidähnlichen" Gruppe, und später des $6d$-Niveaus zu rechnen, die nach dem PAULI-Verbot maximal 14 bzw. 10 Elektronen fassen können.

Schon BOHR (*15*), (*16*) wies darauf hin, daß die $5f$-Elektronen eines schweren Atoms wesentlich lockerer gebunden sein müssen als die tiefer liegenden $4f$-Elektronen der Lanthaniden, und daß daher keine sicheren Voraussagen zu machen seien, an welcher Stelle des Periodischen Systems deren erstes Auftreten erfolgt.

Mit dieser Frage befaßten sich in der Folgezeit zahlreiche Autoren, die, trotz unterschiedlicher Auffassungen im einzelnen, alle zu dem gleichen Schluß kamen, daß diese lanthanidartige Gruppe unmittelbar diesseits oder jenseits des Urans beginnen müsse. So zog beispielsweise V. M. GOLDSCHMIDT (*43*) als erstes Glied dieser neuen Gruppe die Elemente Thorium, Protaktinium, Uran selbst oder das damals hypothetische Transuran Element 93 in Betracht und schlug, in Analogie zur Nomenklatur der Seltenen Erden, die Bezeichnungen „Aktiniden", „Thoriden", „Protaktiniden" bzw. „Uraniden" vor, je nachdem mit welchem der genannten Elemente die Auffüllung des $5f$-Niveaus nun tatsächlich beginne.

Mit der Entdeckung der Transurane und der Erforschung ihrer Chemie wurden diesen, bis dahin mehr spekulativen Betrachtungen neue experimentelle Grundlagen gegeben, die eine weitgehende Lösung des oben skizzierten Problems zur Folge hatten.

III. Entdeckung der Transurane und Aktinidentheorie.

Schon bald nach der Entdeckung des Neutrons durch J. CHADWICK im Jahre 1932 erkannte E. FERMI, daß dieses neue Elementarteilchen als Geschoß für Kernreaktionen besonders geeignet sein muß, da es einer abstoßenden Wirkung durch den positiv geladenen Atomkern nicht unterworfen ist. Auf Grund dieser Überlegungen untersuchte er die Reaktion von Neutronen mit dem Urankern und gelangte zu Reaktionsprodukten, die er, sowie HAHN und Mitarbeiter, als Transurane Eka-Rhenium, Eka-Osmium, Eka-Iridium und Eka-Platin deutete. HAHN und STRASSMANN (*46*), (*47*) zeigten später, daß bei der Kernreaktion des Urans mit Neutronen zwei konkurrierende Reaktionen nebeneinander verlaufen. Das im natürlichen Uran zu 0,7% enthaltene leichtere Isotop Uran 235 erleidet durch Beschuß mit langsamen („thermischen") Neutronen eine Kernspaltung in je zwei mittelschwere Kerne ($_{30}$Zn bis $_{65}$Tb). Diese Kernspaltung, in deren Verlauf zusätzlich 2 bis 3 Neutronen aus einem gespaltenen Urankern entstehen, stellt bekanntlich die Grundlage für die Gewinnung der Atomenergie in kontrollierter oder unkontrollierter Kettenreaktion dar, da hierbei, infolge eines Massendefekts gemäß der EINSTEINschen Energie-Masse-Relation, gewaltige Energien in Freiheit gesetzt werden.

Das häufigere, schwerere Isotop Uran 238 unterliegt mit Neutronen höherer kinetischer Energie einem Einfangprozeß gemäß der Gleichung

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} + \gamma, \tag{1a}$$

in dessen Verlauf sich das kurzlebige Uran 239 bildet (*48*). Schon HAHN erkannte, daß dieses mit 23 min Halbwertszeit β-aktiv ist und dementsprechend nach der Gleichung

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{23\,\mathrm{min}} {}^{239}_{93}\mathrm{El}\,93 + {}^{0}_{-1}e \tag{1b}$$

zu einem Transuran der Ordnungszahl 93 führen muß. Dieses Folgeelement konnte aber erst 1940 von den Amerikanern MCMILLAN und ABELSON (*91*), denen erheblich stärkere Neutronenquellen zur Verfügung standen, als das kurzlebige, β-aktive Isotop 239 ($T/2 = 2{,}3$ d) nachgewiesen und seine Chemie durch die radiochemische Spurenmethode erforscht werden. Dem astronomischen Sprachgebrauch folgend, nannten sie das neue Element *Neptunium* ($_{93}$Np). Später (*124*) konnte dann das Neptunium im Uranpile nach dem Schema

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{237}_{92}\mathrm{U} + 2\,{}^{1}_{0}n, \tag{2a}$$

$$^{237}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{7d} {}^{237}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}e \tag{2b}$$

in Form des langlebigen Isotops 237 ($T/2 = 2{,}2 \cdot 10^6$ a) in wägbaren Mengen erhalten werden. Dieses ist die Muttersubstanz der noch fehlenden radioaktiven Zerfallsreihe $4n+1$ (Neptunium-Zerfallsreihe).

Schon die radiochemische Untersuchung des kurzlebigen Neptunium 239 zeigte, daß sich dieses in seinem chemischen Verhalten eng dem Uran anschließt und keinesfalls als Homologes des Rheniums zu betrachten ist. Die verhältnismäßig geringen Unterschiede im chemischen Verhalten des Urans und Neptuniums, die sich nur in einer erhöhten Stabilität der niederen Wertigkeitsstufen des Neptuniums äußern, führten damals zu dem irrigen Schluß, daß mit dem Neptunium die Auffüllung des 5*f*-Niveaus unter Bildung einer Uranidenreihe beginne.

Wie schon erwähnt, ist das kurzlebige Neptunium 239 stark β-aktiv und muß demnach in ein Element der Ordnungszahl 94 übergehen. Dieses Folgeelement wurde 1942 von SEABORG und Mitarbeitern in Form der Isotope 238 und 239 isoliert (*110*), (*71*) und *Plutonium* ($_{94}$Pu) benannt:

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{2{,}3\,d} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}e. \tag{3}$$

Wie bekannt, wird das Plutonium 239 nach den Gl. (1a), (1b) und (3) im Uranpile heute großtechnisch gewonnen. Die durch SEABORG durchgeführte Erforschung der Chemie des Plutoniums (*107*) zeigte, daß dieses, wie Uran und Neptunium, zwar maximal 6-wertig auftreten kann, daß jedoch die stabilsten Oxydationszahlen +4 und +3 sind. Dieser Befund ist unvereinbar mit der Existenz einer „Uranidengruppe" und führte SEABORG zu der Hypothese, daß die Auffüllung des 5*f*-Niveaus — genau wie die des 4*f*-Niveaus — schon im Anschluß an die dritte Gruppe des Periodischen Systems, hinter dem Aktinium beginnt und dementsprechend das Thorium das erste Glied einer *Aktinidengruppe* sei. Als wichtigste Folgerung dieser *Aktinidentheorie* postulierte SEABORG (*104*), daß die damals noch unbekannten, folgenden Elemente der Ordnungszahlen 95 und besonders 96 ganz überwiegend in der 3-wertigen Stufe auftreten müssen. Im 3-wertigen Element 96, dem 7. Element einer Aktinidengruppe, muß das 14 Elektronen fassende 5*f*-Niveau gerade hälftig besetzt sein, wodurch bekanntlich eine besonders stabile Elektronenkonfiguration entsteht (vgl. Gadolinium!). Die Chemie der Elemente 95 und 96, die 1944 und 1945 von SEABORG und Mitarbeitern entdeckt wurden, bestätigte aufs beste diese Voraussage (*105*).

Das Element 95, dem SEABORG den Namen *Americium* ($_{95}$Am) gab, bildet sich durch β-Zerfall des Plutonium 241, das seinerseits durch einen (α, n)-Prozeß aus Uran 238 im Cyclotron erhalten werden kann (*109*):

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{241}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{1}_{0}n, \tag{4a}$$

$$^{241}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow{10\,a} {}^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{0}_{-1}e. \tag{4b}$$

Das verhältnismäßig langlebige Americium 241 ist als kräftiger α-Strahler die Muttersubstanz des schon erwähnten Neptunium 237:

$$^{241}_{95}\mathrm{Am} \xrightarrow{475\,a} {}^{237}_{93}\mathrm{Np} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}. \tag{5}$$

Heute läßt sich Americium 241 in mg-Mengen durch langdauernde Bestrahlung von Plutonium 239 mit intensiven Pile-Neutronen gewinnen (*40*). Hierbei bildet sich über das Plutonium 240 gemäß

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu}\ (n,\gamma)\ ^{240}_{94}\mathrm{Pu}\ (n,\gamma)\ ^{241}_{94}\mathrm{Pu} \tag{6}$$

das Plutonium 241, das nach Gl. (4b) nun Americium liefert.

Das Element 96, von SEABORG *Curium* ($_{96}$Cm) benannt, entsteht in zwei α-aktiven Isotopen durch α-Beschuß von Plutonium 239 im Cyclotron nach den Gleichungen:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{240}_{96}\mathrm{Cm} + 3\,{}^{1}_{0}n, \tag{7}$$

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{1}_{0}n. \tag{8}$$

Das letzte Isotop läßt sich auch aus Americium 241 durch Beschuß mit Pile-Neutronen nach den Gleichungen

$$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{242}_{95}\mathrm{Am}^{*} + \gamma, \tag{9a}$$

$$^{242}_{95}\mathrm{Am}^{*} \xrightarrow{16\,h} {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{0}_{-1}e, \tag{9b}$$

über das in zwei kernisomeren Formen auftretende Americium 242 in sichtbaren Mikrogramm-Mengen gewinnen (*108*).

In seinen Verbindungen tritt Americium *überwiegend*, Curium *ausschließlich* +3-wertig in Erscheinung. Diese Tatsache ist für die Richtigkeit der Aktinidentheorie so beweiskräftig, daß SEABORG schon mit den Namen „Americium" und „Curium" die Analogie zu dem homologen 6. und 7. Lanthanidelement Europium und Gadolinium herausstellte.

Die jüngsten Arbeiten von SEABORG und Mitarbeitern, die zur Entdeckung der Elemente 97 und 98 führten, erbrachten weitere Beweise für die Richtigkeit der Aktinidenkonzeption. Das Element 97, *Berkelium* ($_{97}$Bk) genannt, wird im Cyclotron durch α-Beschuß von Americium in unwägbaren Mengen als kurzlebiges Isotop 243 erhalten (*120*):

$$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{243}_{97}\mathrm{Bk} + 2\,{}^{1}_{0}n. \tag{10}$$

Das Element 98, *Californium* ($_{98}$Cf), bildet sich in gleicher Weise als kurzlebiges Isotop 244 aus Curium (*122*):

$$^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{244}_{98}\mathrm{Cf} + 2\,{}^{1}_{0}n. \tag{11}$$

Die Chemie beider Elemente, durch die radiochemische Spurenmethode erforscht, zeigt, daß Berkelium hauptsächlich 3-wertig, daneben — analog seinem Lanthanidhomologen Terbium — auch 4-wertig auftreten kann. Von Californium wurde bisher nur die 3-wertige Stufe nachgewiesen.

Nach einer kürzlich erschienenen Notiz[1] sollen inzwischen auch zwei weitere Transurane der Ordnungszahl 99 und 100 („Centurium") dargestellt worden sein. Über ihre Bildungsweise und Chemie ist noch nichts bekannt.

[1] Chemiker Ztg. **74**, 726 (1950).

IV. Chemie der Aktiniden (Elemente 90—98).

Nachdem das chemische Verhalten der Transurane schon kurz gestreift wurde, soll im folgenden die Chemie dieser Metalle und ihre Bedeutung für die Aktinidentheorie ausführlicher behandelt werden. Hierbei sei zuerst die Chemie der künstlichen (transuranischen) Elemente, anschließend die der schon lange bekannten, natürlich vorkommenden (cisuranischen) Metalle Thorium, Protaktinium und Uran unter dem Gesichtspunkt der Aktinidentheorie besprochen.

A. Chemie der transuranischen Aktiniden (Elemente 93—98).

Wie zu erwarten, sind alle bisher bekanntgewordenen transuranischen Elemente typische Metalle, soweit sie in elementarer Form bisher erhalten werden konnten (Np, Pu, Am, Cm). In ihren Verbindungen treten Neptunium, Plutonium und Americium, analog dem Uran, in allen Oxydationszahlen von $+3$ bis $+6$ auf. Demgegenüber treten Curium, Berkelium und Californium fast ausschließlich 3-wertig in Erscheinung. Die Verbindungen der verschiedenen Transurane *gleicher* Wertigkeitsstufen verhalten sich infolge ähnlicher Ionenradien nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch und krystallographisch einander sehr ähnlich, weshalb der Besprechung der einzelnen Verbindungen eine vergleichende Übersicht vorangestellt sei.

1. Allgemeines über die Verbindungen der Transurane.

Die $+3$-*wertigen* Transurane zeigen in allen Eigenschaften weitgehende Analogien mit dem Aktinium und den 3-wertigen Lanthaniden. So werden wasserlösliche Chloride, Bromide, Jodide, Perchlorate, Nitrate und Sulfate, dagegen unlösliche Hydroxyde, Fluoride, Oxalate, Jodate und Phosphate gebildet, so daß durch Umsetzung mit diesen Anionen keine Trennung von den Seltenen Erden möglich ist. Diese kann nur über die Silicofluoride erfolgen, die im Gegensatz zu denen der Lanthaniden wasserlöslich sind. Die außerordentliche Schwerlöslichkeit der Trifluoride und Trijodate kann zur gravimetrischen Bestimmung der transuranischen Aktiniden verwendet werden. Die Komplexbildungstendenz in dieser Wertigkeitsstufe ist nur gering, so daß in wäßrigen Lösungen salzartiger Verbindungen die Kationen Me^{3+} vorliegen.

Die $+4$-*wertigen* Transurane schließen sich in ihrem chemischen Verhalten weitgehend dem Thorium an. So werden schwerlösliche Hydroxyde, Fluoride, Jodate, Phosphate gebildet. Diese sowie auch viele Komplexverbindungen der 4-wertigen Transurane verhalten sich auch bezüglich ihres Gittertyps völlig analog den entsprechenden Thorium-

verbindungen. Verglichen mit dem Ion Th^{4+} zeigen die entsprechenden Kationen der Transurane jedoch eine verstärkte Tendenz zur Komplexbildung. Wie dieses bilden sie Acidokomplexe, z.B. Nitrato-, Sulfato-, Karbonato- und Oxalatokomplexe. Dementsprechend sinkt die Stabilität der Kationen Me^{4+} und die der wasserfreien nichtkomplexen Verbindungen in Richtung Th(IV) → Am(IV).

Die + 5-*wertigen* Transurane existieren in wäßriger Lösung nur in Form von Oxykationen $[MeO_2]^+$. Das Neptunyl(V)-Kation $[NpO_2]^+$ ist besonders stabil und tritt in den wasserlöslichen Verbindungen NpO_2Cl, NpO_2NO_3, $(NpO_2)_2SO_4$ auf. Die entsprechenden übrigen Transuranyl(V)-Kationen sind wesentlich labiler und unterliegen in Lösung leicht Disproportionierungsreaktionen. Von diesen Verbindungen sind nur die Hydroxyde und Carbonate schwer löslich. Das Auftreten solcher Metall(V)-Oxykationen konnte mit Sicherheit bisher nur beim Uran und den Transuranen beobachtet werden. Für die Existenz anderer komplexer Ionen liegen keine Anzeichen vor. Abgesehen vom Neptunium, ist die Ausbildung der Oxydationszahl + 5 bei den übrigen Transuranen nur wenig begünstigt.

Die + 6-*wertigen* Transurane zeigen eine sinkende Stabilität in Richtung U → Am. Soweit Verbindungen dieser Oxydationsstufe überhaupt existenzfähig sind, zeigen diese in Zusammensetzung und Eigenschaften die erwartete Übereinstimmung mit denen des 6wertigen Urans. So werden in wäßriger Lösung Oxykationen $[MeO_2]^{2+}$ gebildet. Daneben tritt der amphotere Charakter der 6-wertigen Transurane in den schwerlöslichen Neptunaten und Plutonaten in Erscheinung. Die Komplexbildungstendenz ist ziemlich ausgeprägt. Besonders bekannt sind die schwerlöslichen Natriumacetatokomplexe vom Typ $NaMeO_2(CH_3COO)_3$, durch welche diese Metalle leicht fällbar sind.

2. Die Chemie der einzelnen Transurane.

a) Neptunium. Neptunium wird als silberglänzendes Metall (FP = 640° C, Dichte = 19,5) beschrieben, das sich durch Reduktion des Trifluorids mit Bariumdampf bei 1300° C gewinnen läßt (*129*).

Das Metall absorbiert bereits bei 50° C begierig 1,5 bis 2 Mol Wasserstoff je Grammatom Np unter Bildung eines schwarzen flockigen Hydrids, das rein äußerlich dem Hydrid des Urans ähnelt und in seiner Zusammensetzung $NpH_{3,6-3,8}$ schlecht definiert ist (*35*).

Das Neptunium tritt in seinen Verbindungen, ähnlich dem Uran, in den Oxydationsstufen + 3, + 4, + 5 und + 6 auf (*62*), wobei, zum Unterschied von Uran, das Stabilitätsmaximum nach den niedrigeren Stufen verschoben ist, so daß in wäßrigen Lösungen die *5-wertige* Stufe $[NpO_2]^+$ die stabilste ist, wenngleich auch hierin die Ionen Np^{3+}, Np^{4+} und $[NpO_2]^{2+}$ existenzfähig sind.

Die eigentliche Farbe des Ions $[NpO_2]^{2+}$ scheint rosa zu sein, da in perchlorsauren Lösungen sicher keine Komplexbildung stattfindet.

Tabelle 1. *Farben saurer Neptuniumsalzlösungen (87), (63).*

	$HClO_4$	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Np(III)	*purpurviolett*			
Np(IV)	*gelbgrün*			
Np(V)	*grünblau*			
Np(VI)	rosa	grün	grün	dunkelgelbgrün

Oxyde, Peroxyde und Hydroxyde.

Dem Sauerstoff gegenüber tritt Neptunium überwiegend 4-wertig in Erscheinung, unter Bildung eines Dioxyds NpO_2. Im Gegensatz zum Uran ist ein Trioxyd nicht existenzfähig und die 6-Wertigkeit des Neptuniums äußert sich hier nur im Np_3O_8. Außerdem wurde ein Neptunium-Monoxyd NpO mit formal 2-wertigem Neptunium nachgewiesen. Das *Neptuniumdioxyd* NpO_2 läßt sich als braunes, bisweilen grünes, säurelösliches Pulver durch thermische Zersetzung der Hydroxyde oder Nitrate des 4- und 5-wertigen Neptuniums gewinnen (*82*), (*88*). Wie UO_2 krystallisiert es im Fluoritgitter (*132*). Das *Trineptuniumoktoxyd* Np_3O_8 ist aus Neptunium(V)-hydroxyd durch Erhitzen auf 300° als schokoladebraunes, säurelösliches Pulver darstellbar. Die Bildung aus Neptunium(IV)-hydroxyd ist nur bei Verwendung von NO_2 als Oxydationsmittel möglich. Es ist für die geringe Bildungstendenz des 6-wertigen Neptuniums sehr charakteristisch, daß das gleiche Oxyd auch beim thermischen Zerfall des Ammonium-dineptunats $(NH_4)_2Np_2O_7 \cdot H_2O$ entsteht, an Stelle des zu erwartenden NpO_3 (*70*).

Die Existenz einer Phase NpO, *Neptunium-monoxyd* mit kubisch-flächenzentriertem Steinsalzgitter konnte röntgenographisch nachgewiesen werden (*132*).

Von den Peroxyden des Neptuniums wurde bisher nur ein *Neptunium(IV)-Peroxyd* (*82*) beschrieben, das sich aus Lösungen von Neptunium(IV)-Nitrat beim Versetzen mit Perhydrol als grauweiße Fällung bildet. Da die röntgenographische Untersuchung des Produktes Isomorphie mit dem Uran(IV)-Peroxyd $UO_4 \cdot 2H_2O$ ergab, schließt man auf die analoge Zusammensetzung $NpO_4 \cdot 2H_2O$. 6-wertiges Neptunium wird von H_2O_2 zu 5-wertigem Neptunium reduziert, das mit überschüssigem H_2O_2 kein unlösliches Peroxyd bildet.

Hydroxyde des Neptuniums (*82*) sind mit Sicherheit bisher nur von der 4- und 5-wertigen Stufe bekanntgeworden, da $Np(OH)_3$ offensichtlich sehr oxydabel ist. Ein *Neptunium(IV)-hydroxyd* $Np(OH)_4 \cdot xH_2O$ wird aus Lösungen des 4-wertigen Neptuniums durch Ammoniak oder

Natronlauge als olivgraue Fällung erhalten. Aus Neptunyl(V)-Lösungen wird mit Ammoniak hellgrünes *Neptunyl(V)-hydroxyd* NpO_2OH gefällt. Die analoge Umsetzung mit Neptunyl(VI)-Lösungen führt, dem Uran entsprechend, zu einem dunkelbraunen Niederschlag von *Ammoniumdineptunat* $(NH_4)_2Np_2O_7 \cdot H_2O$.

Das Auftreten der Ionen $[NpO_2]^+$ und $[Np_2O_7]^{2-}$ im alkalischen Medium zeigt auch hier die mit steigenden Oxydationszahlen, d.h. abnehmenden Ionenradien schwindende Basizität der Hydroxyde.

Sulfide (*35*).

Von den Sulfiden des Neptuniums sind bisher nur ein *Oxysulfid* NpOS und ein *Dineptuniumtrisulfid* Np_2S_3 dargestellt worden. Beide sind nur auf trockenem Wege zugänglich, durch Umsetzung von H_2S-Gas (beladen mit CS_2-Dampf) mit NpO_2 bei 1000°. Hierbei bildet sich zuerst das schwarze Oxysulfid, das bei längerer Einwirkung von H_2S unter gleichen Bedingungen zu schwarzem Np_2S_3 reduziert wird. Beide Verbindungen zeigen keinerlei halbmetallischen Charakter. Bezüglich der Zusammensetzung seiner Sulfide schließt sich das Neptunium auch hier mehr dem Uran als dem Plutonium an.

Halogenide.

In der Tabelle 2 sind die wasserfreien Halogenide des Neptuniums (*35*), (*18*) zusammengestellt. Von den dort aufgeführten Verbindungen, die bei Zimmertemperatur alle fest sind, steht lediglich die Isolierung des NpF_5, $NpCl_5$ sowie der Oxyhalogenide NpOX noch aus, obwohl diese Verbindungen thermodynamisch stabil sein müssen.

Tabelle 2. *Wasserfreie Halogenide des Neptuniums.*

Fluoride	Chloride	Bromide	Jodide	Oxyhalogenide
NpF_3	$NpCl_3$	$NpBr_3$	NpJ_3	(NpOX)
NpF_4	$NpCl_4$	$NpBr_4$	—	$NpOCl_2$, $NpOBr_2$
(NpF_5)	($NpCl_5$)	—	—	—
NpF_6	—	—	—	—

Die Bildungsbedingungen der *Fluoride* sind aus folgenden Reaktionsgleichungen ersichtlich:

$$NpO_2 + \tfrac{1}{2}H_2 + 3\,HF \xrightarrow{500°} NpF_3 + 2\,H_2O, \qquad (12)$$

$$2\,NpF_3 + \tfrac{1}{2}O_2 + 2\,HF \xrightarrow{500°} 2\,NpF_4 + H_2O, \qquad (13)$$

$$2\,NpF_3 + 3\,F_2 \xrightarrow{\text{Rotglut}} 2\,NpF_6. \qquad (14)$$

Das purpurfarbene, wasserunlösliche *Trifluorid* besitzt die Tysonitstruktur des UF_3 und LaF_3 (*133*). Bezüglich seiner Bildungsweise schließt es sich dem Plutonium, nicht dem Uran an, das unter den Bedingungen der Gl. (12) UF_4 bildet. Das hellgrüne wasserunlösliche

Tetrafluorid ist isomorph mit ThF_4, UF_4 und PuF_4 (*133*). Das *Hexafluorid* bildet sich bei der Reaktion 14 in Form eines bräunlich-weißen krystallinen Sublimats (FP = 53° C), das wie UF_6 leicht flüchtig und mit ihm isomorph ist (*133*).

Die Bildung der *Chloride* erfolgt nach den Gleichungen

$$NpO_2 + 2CCl_4 \xrightarrow{530°} NpCl_4 + 2COCl_2, \quad (15)$$

$$NpCl_4 + \tfrac{1}{2}H_2 \xrightarrow{450°} NpCl_3 + HCl. \quad (16)$$

Das mit $ThCl_4$ und UCl_4 isomorphe *Tetrachlorid* (*134*) bildet sich unter obigen Bedingungen als gelbes Sublimat. Aus diesem ließen sich nach Gl. (16) geringe Mengen von weißem irisierendem *Trichlorid* erhalten, das mit UCl_3 und $PuCl_3$ isomorph ist. Beide Chloride sind stark hygroskopisch.

Die *Bromide* entstehen nach den Gleichungen

$$3NpO_2 + 5Al + 6Br_2 \xrightarrow{400°} 3NpBr_3 + 2Al_2O_3 + AlBr_3, \quad (17)$$

$$3NpO_2 + 4AlBr_3 \xrightarrow{350°} 3NpBr_4 + 2Al_2O_3. \quad (18)$$

Das mit UBr_3 isomorphe, grüne *Tribromid* (*134*), läßt sich durch Sublimation im Hochvakuum bei 800° rein gewinnen. Das rotbraune *Tetrabromid* sublimiert im Hochvakuum schon bei 500° und ist mit UBr_4 isomorph.

Das braune *Trijodid* entsteht analog dem Tribromid. Es ist isomorph mit UJ_3 und PuJ_3 und im Hochvakuum bei 800° flüchtig. Höhere Jodide sind nicht existenzfähig.

Die wasserfreien *Oxyhalogenide* (*18*), (*35*) des 4-wertigen Neptuniums $NpOCl_2$ und $NpOBr_2$ bilden sich beim Erhitzen der entsprechenden Tetrahalogenide auf 450° bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit als hellgelbe sublimierbare Nadeln.

Außer den oben besprochenen Verbindungen bildet das Neptunium eine Reihe *wasserhaltiger Chloride* (*82*), deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist. So läßt sich eine salzsaure Lösung des 4-wertigen Neptuniums unter Stickstoffatmosphäre an einer Quecksilberkathode elektrolytisch zu einer purpurfarbenen Lösung reduzieren, welche durch Luft allmählich rückoxydiert wird und sicherlich *Neptunium(III)-chlorid* $NpCl_3 \cdot xH_2O$ enthält (*87*). Durch Lösen von $Np(OH)_4$ in HCl und Verdampfen der gebildeten Lösung läßt sich *Neptunium(IV)-chlorid* $NpCl_4 \cdot xH_2O$ in Form gelber, stark hygroskopischer Krystalle gewinnen. In analoger Weise führt die Umsetzung von NpO_2OH mit HCl zu einer grünblauen Lösung von *Neptunyl(V)-chlorid* $NpO_2Cl \cdot xH_2O$. Ganz entsprechend enthält eine Lösung von Dineptunat in HCl gelbgrünes *Neptunyl(VI)-chlorid* $NpO_2Cl_2 \cdot xH_2O$. Solche Lösungen wirken

verhältnismäßig stark oxydierend und gehen schon beim Erhitzen gemäß

$$NpO_2Cl_2 \rightarrow NpO_2Cl + \tfrac{1}{2}Cl_2 \qquad (19)$$

unter Chlorentwicklung in Neptunyl(V)-Lösungen über (*63*).

Salze von Sauerstoffsäuren.

Die *Perchlorate* des Neptuniums (*63*), (*82*) sind nur in wäßriger Lösung bekannt. Eine purpurfarbene Lösung von *Neptunium(III)-perchlorat* (*111*), der mutmaßlichen Zusammensetzung $Np(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$, entsteht durch erschöpfende Reduktion einer Neptunyl(V)-perchloratlösung mit Wasserstoff an Platin. Sie geht bei Luftzutritt rasch in eine grüne Lösung von *Neptunium(IV)-perchlorat* $Np(ClO_4)_4 \cdot xH_2O$ über. Grünblaue Lösungen von *Neptunyl(V)-perchlorat* $NpO_2ClO_4 \cdot xH_2O$ können leicht durch Lösen des entsprechenden Hydroxyds in $HClO_4$ gewonnen werden. Beim Lösen von Dineptunat in Perchlorsäure, oder durch elektrolytische Oxydation von NpO_2ClO_4 resultieren rosafarbene Lösungen von *Neptunyl(VI)-perchlorat* $NpO_2(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$.

Die Absorptionsspektra all dieser perchlorsauren Lösungen deuten darauf hin, daß keine Komplexbildung erfolgt, sondern die Ionen Np^{3+}, Np^{4+}, $[NpO_2]^+$ und $[NpO_2]^{2+}$ vorliegen.

Nitrate (*63*), (*82*): Auch diese Salze sind bisher nur in wäßriger Lösung bekannt. Das Neptunium(III)-nitrat ist infolge der oxydierenden Wirkung des Nitrat-Ions auf Np^{3+} nicht darstellbar. Gelbgrüne Lösungen des *Neptunium(IV)-nitrats* $Np(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ können mit HNO_3 aus dem entsprechenden Hydroxyd erhalten werden. Sie gehen schon in der Kälte allmählich in grünblaue Lösungen von *Neptunyl(V)-nitrat* $NpO_2NO_3 \cdot xH_2O$ über. Durch Lösen des Dineptunats in HNO_3 sind grüne Lösungen von *Neptunyl(VI)-nitrat* $NpO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ erhältlich, die mittels SO_2, H_2O_2, $NaNO_2$ leicht zur 5-wertigen Stufe reduzierbar sind. Die Farbunterschiede zwischen Neptunyl(VI)-nitrat und -perchlorat deuten auf Komplexbildung in der Lösung der erstgenannten Verbindung hin.

Sulfate (*63*), (*82*): Von den Sulfaten konnte in krystallisierter Form bisher nur das hellgrüne *Neptunium(IV)-sulfat* $Np(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ isoliert werden. Diese Verbindung, die aus dem Hydroxyd mit H_2SO_4 darstellbar ist, ist besonders in konzentrierter Schwefelsäure leicht löslich, unter Bildung starker Sulfatokomplexe. Grünblaue Lösungen von *Neptunyl(V)-sulfat* $(NpO_2)_2SO_4 \cdot xH_2O$ werden aus NpO_2OH und verdünnter H_2SO_4 erhalten. Gelbgrüne Lösungen von *Neptunyl(VI)-sulfat* $NpO_2SO_4 \cdot xH_2O$ entstehen sowohl durch Umsetzung von Dineptunat mit Schwefelsäure als auch durch Oxydation von $(NpO_2)_2SO_4$ mit Bromat.

Sowohl die Absorptionsspektra als auch die Redoxpotentiale dieser Lösungen lassen darauf schließen, daß 4- und 6-wertiges Neptunium mit Sulfat-Ionen starke Komplexe bilden und daß diese Komplexbildungstendenz in Richtung $ClO_4^- < Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$ stark ansteigt.

Schwerlösliche *Fällungen* bilden Neptunium(IV)-Lösungen mit Phosphat- und Oxalat-Ionen, wobei sich weißes *Neptunium(IV)-phosphat* $Np_3(PO_4)_4 \cdot xH_2O$ bzw. grünes *Neptunium(IV)-oxalat* $Np(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ bildet (*82*). Eine schwerlösliche Verbindung des 6-wertigen Neptuniums, das dichroitisch grün-rosafarbene *Natrium-neptunyl(VI)-triacetat* $NaNpO_2(CH_3COO)_3$ erhält man durch Fällung einer Neptunyl(VI)-Lösung mit Natriumacetat. Die Verbindung ist mit den entsprechenden des Urans und Plutoniums isomorph (*135*).

Innere Komplexsalze: Von dieser Verbindungsklasse ist das *Neptunyl(VI)-8-oxychinolat* (*114*), sowie ein Derivat des Dibenzoylmethans (*42*) von besonderer Bedeutung, da über beide Verbindungen eine leichte Trennung des Neptuniums vom Uran erfolgen kann. Das Oxinat des Neptuniums ist im Gegensatz zu dem des Urans in Wasser leicht löslich. Das Dibenzoylmethan bildet mit beiden Metallen innerkomplexe Enolate, die beide in Essigester leicht löslich sind. Beim Ausschütteln dieser Lösung mit Wasser geht jedoch nur das Neptunium in die wäßrige Phase.

Stabilität der Wertigkeitsstufen.

Die Stabilitätsverhältnisse der einzelnen Oxydationsstufen des Neptuniums sind aus den in 1 molarer *Salzsäure* gemessenen *Redoxpotentialen* zu erkennen, die im folgenden Schema zusammengestellt sind (*85*):

Die angegebenen Werte stellen *formale* Redoxpotentiale dar, bei deren Berechnung statt der Aktivitäten die spektroskopisch ermittelten Konzentrationen der beteiligten Ionen zugrunde gelegt wurden.

Aus der Lage der Redoxpotentiale läßt sich unmittelbar ablesen, daß das 3-wertige Neptunium, ähnlich dem Cu^+, in salzsaurer Lösung nicht luftbeständig ist und rasch in Np^{4+} übergeht. In geringem Umfang wäre dies auch für die Luftbeständigkeit des 4-wertigen Neptuniums zu erwarten, doch zeigt die Erfahrung, daß der Übergang $Np^{4+} \rightarrow NpO_2^+$ nur sehr langsam erfolgt. Das Redoxpotential NpO_2^+/NpO_2^{2+} liegt hoch genug, um eine allmähliche Oxydation des Chlorid-Ions durch das NpO_2^{2+} einzuleiten, die in heißer HCl oder bei Gegenwart von Platin stark beschleunigt wird. Dementsprechend ist NpO_2^+ das stabilste Ion in salzsaurer Lösung.

In 1 molarer *schwefelsaurer* Lösung zeigen die formalen Redoxpotentiale des Neptuniums eine erhebliche Verschiebung gegenüber denen in salzsaurem Medium, wie das folgende Schema zeigt:

$$\mathrm{Np(IV)} \xleftarrow{\sim +0{,}99\ \mathrm{V}} \mathrm{Np(V)} \xleftarrow{+1{,}084\ \mathrm{V}} \mathrm{Np(VI)}.$$
$$\uparrow \qquad\qquad \sim +1{,}04\ \mathrm{V} \qquad\qquad \uparrow$$

Hieraus ist ersichtlich, daß sowohl der Übergang $\mathrm{Np(V)} \rightarrow \mathrm{Np(IV)}$ als auch $\mathrm{Np(V)} \rightarrow \mathrm{Np(VI)}$ wesentlich erleichtert ist, weshalb Neptunium(V)-Lösungen in Schwefelsäure leicht gemäß

$$2\,\mathrm{Np(V)} \rightarrow \mathrm{Np(IV)} + \mathrm{Np(VI)} \qquad (20)$$

disproportionieren. Der Grund für diese Verschiebung der Redoxpotentiale und die damit im Zusammenhang stehende Disproportionierung des 5-wertigen Neptuniums ist in der Bildung starker Sulfatokomplexe des 4- und 6-wertigen Neptuniums zu suchen.

In *salpetersaurer* Lösung ist 3-wertiges Neptunium infolge der oxydierenden Wirkung des Nitrat-Ions nicht existenzfähig und sogar 4-wertiges Neptunium wird langsam zur 5-wertigen Stufe oxydiert. Da die Lage der Redoxpotentiale in diesem Medium denen in salzsaurer Lösung nahekommt, sind hier die Voraussetzungen für die Reaktion (20) nicht gegeben. In Salpetersäure ist somit das stabilste Ion wiederum NpO_2^+.

Der Übergang Np(IV)/Np(V) zeigt insofern Besonderheiten, als hierbei ein neuer Ionentyp, ein Oxykation, gebildet wird. Infolgedessen ist dieser Vorgang, im Gegensatz zu den Übergängen Np(III)/Np(IV) und Np(V)/Np(VI) irreversibel und p_H-abhängig, entsprechend der Gleichung:

$$\mathrm{Np^{4+}} + 2\,\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{NpO_2^+} + 4\,\mathrm{H^+} + e^- . \qquad (21)$$

Hierbei erfolgt also außer dem Elektronenübergang auch eine (langsam verlaufende) Koordination von O^{2-}-Ionen, die für den praktisch monotropen Verlauf der Reaktion verantwortlich ist (*67*).

Tabelle 3. *Oxydations- und Reduktionsreaktionen des Neptuniums.*

Oxydationsmittel	Redoxvorgang	Reduktionsmittel
	Np(VI)	
Ag^{2+}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+}, BrO_3^-, Cl_2	↑↓	SO_2, J^-, Fe^{2+}, Sn^{2+}, NO_2^-, H_2O_2, N_2H_4, NH_2OH, H (atomar), Cl^- (heiß), Elektrolyse
	Np(V)	
wie oben, ferner HNO_3 (heiß), $HClO_4$ (heiß)	↑↓	Elektrolyse, H (atomar), Fe^{2+}, J^-, SO_2
	Np(IV)	
wie oben, ferner Luft, HNO_3 (kalt)	↑↓	Elektrolyse, H (atomar)
	Np(III)	

Die Stabilität der einzelnen Oxydationsstufen des Neptuniums gegenüber verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmitteln (*86*) ist der Tabelle 3 zu entnehmen.

In der Tabelle kommt die, gegenüber dem Uran, wesentlich erhöhte Stabilität niederer Wertigkeitsstufen zum Ausdruck. So wird beispielsweise das Ion NpO_2^{2+} durch SO_2, J^- und Fe^{2+} zu Np^{4+} reduziert, während diese Agentien das UO_2^{2+} lediglich zur wenig stabilen 5-wertigen Stufe UO_2^+ reduzieren können (*81*). Auch die Stabilität des Np^{3+} ist wesentlich größer als die des U^{3+}.

b) Plutonium. Von allen bisher bekanntgewordenen Transuranen ist das Plutonium das weitaus wichtigste Element, da es in großtechnischem Maßstab gewonnen wird und neben Uran 235 zur Zeit der wichtigste Grundstoff zur Gewinnung der Atomenergie ist.

Das Plutonium ist übrigens das einzige Transuran, das in der Natur nachgewiesen wurde und aus den Pechblenden von Katanga in Mikrogramm-Mengen isoliert werden konnte (*98*). Wegen der verhältnismäßig kurzen Halbwertszeit (24000 Jahre) von Plutonium 239 muß es dort durch die Neutroneneinfangreaktionen 1a, 1b und 3 des Uran 238 ständig regeneriert werden. Die hierzu notwendigen Neutronen werden vermutlich von der Höhenstrahlung und der spontanen Kernspaltung des Uran 235 geliefert.

Über die Darstellung des reinen Metalls und seine physikalischen Konstanten ist bis heute noch wenig publiziert worden. Aus den vorliegenden, spärlichen Angaben läßt sich entnehmen, daß silberweißes Plutonium, analog dem Neptunium, durch Reduktion des Trifluorids mit Bariumdampf erhalten werden kann (*131*). Plutonium soll das höchste spezifische Gewicht ($d = 24$?) aller bisher bekanntgewordenen Elemente besitzen.

Wie Uran und Neptunium, so tritt auch Plutonium in allen Oxydationsstufen von $+3$ bis $+6$ auf. Die schon bei Neptunium angedeutete Verschiebung des Stabilitätsmaximums nach niederen Wertigkeitsstufen zeigt sich beim Plutonium in verstärktem Maße, so daß in wäßriger Lösung die Bildung von *4-wertigem* Plutonium bevorzugt ist. Daneben sind auch die Oxydationszahlen $+3$ und $+6$ leicht realisierbar, während reine Plutonium(V)-Lösungen nur unter sehr spezifischen Bedingungen haltbar sind.

In Tabelle 4 sind die charakteristischen Farben verschiedener Plutoniumsalzlösungen aufgeführt (*27*).

Die erste Spalte der Tabelle enthält die eigentlichen Farben der Ionen Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+ und PuO_2^{2+}, da diese nur in perchlorsaurer Lösung tatsächlich vorliegen. In den Lösungen der anderen Säuren findet, wie beim Neptunium, mehr oder weniger starke Komplexbildung statt, wobei Farbänderung erfolgt. Die Tatsache, daß alle Plutonium-(III)- und Plutonium(V)-Lösungen unabhängig von der Art der Säure

Tabelle 4. *Farben saurer Plutoniumsalzlösungen.*

	$HClO_4$	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Pu (III)	*tiefblau*			
Pu (IV)	gelb bis braun		verd. braun konz. grün	rosarot
Pu (V)	verdünnt schwach rosa konz. rotviolett			nicht existenzfähig
Pu (VI)	rosa-orange	gelb	rosa-orange	?

einheitliche Farben besitzen, zeigt, daß in diesen Wertigkeitsstufen das Plutonium nur geringe Komplexbildungstendenz aufweist.

Oxyde, Peroxyde und Hydroxyde.

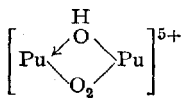
Von den *Oxyden* des Plutoniums (*128*) wurde in reiner Form nur PuO_2 und PuO dargestellt, die Existenz einer Phase Pu_2O_3 ließ sich nur röntgenographisch nachweisen. Die 6-wertige Stufe, die beim Neptunium wenigstens als Np_3O_8 realisiert ist, wird bei den Oxyden des Plutoniums nicht mehr erreicht.

Das gelbbraune *Plutoniumdioxyd* PuO_2 (Fluoritgitter) (*93*) wird beim Erhitzen unter Luftzutritt aus fast allen Plutoniumsalzen erhalten, gleichgültig in welcher Oxydationsstufe diese das Metall enthalten.

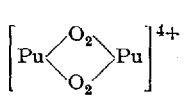
Das *Monoxyd* PuO wird bei der Reduktion von PuOCl mit Bariumdampf bei 1250° als metallisch glänzende Phase gewonnen.

Bei der Reduktion von PuO_2 mit atomarem Wasserstoff, Tantal oder Iridium im Hochvakuum bildet sich eine Phase, die röntgenographisch Ähnlichkeiten mit dem Gitter von La_2O_3 aufzuweisen hat. Man schloß daher auf die Existenz eines wenig stabilen *Sesquioxydes*, dessen Homogenitätsbereich innerhalb der Grenzen Pu_2O_3—Pu_4O_7 liegt.

Peroxyde des Plutoniums sind nur von dem 4-wertigen Metall bekannt, da 5- und 6-wertiges Plutonium durch H_2O_2 zu 4-wertigem Plutonium reduziert werden. Beim Versetzen einer Plutonium(IV)-Lösung mit überschüssigem H_2O_2 entsteht eine grüne Fällung, der annähernden Zusammensetzung $Pu(O_2)_2$, wobei aber stets ein Teil der Peroxogruppen durch Säurereste substituiert ist (*50*), (*65*). Vor der Ausfällung des grünen $Pu(O_2)_2$ bildet sich zuerst ein brauner, anschließend ein roter wasserlöslicher *Peroxokomplex*, für die man die 2-kernigen Strukturen



bzw.



vorgeschlagen hat (*21*).

Von den *Hydroxyden* des Plutoniums sind nur die des 3- und 4-wertigen Metalls mit Sicherheit bekannt. Sie bilden sich aus den

entsprechenden Plutoniumlösungen mit Hydroxyl-Ionen als schwerlösliche Fällungen. Die aus den Lösungen des 5- und 6-wertigen Plutoniums mit Laugen erhältlichen Fällungen sind in ihrer Zusammensetzung noch nicht genau bekannt. Sie bestehen sicherlich aus Plutonyl(V)-hydroxyd oder aus Plutonat(V) bzw. aus Plutonat(VI) oder Polyplutonat(VI).

Das *Plutonium(III)-hydroxyd* $Pu(OH)_3$ (*24*) stellt eine blaue, sehr luftempfindliche Fällung dar, die leicht in das grüne schwerlösliche $Pu(OH)_4$ übergeht, aber, im Gegensatz zu $Np(OH)_3$, in inerter Atmosphäre noch faßbar ist. Das schon erwähnte grüne *Plutonium(IV)-hydroxyd* $Pu(OH)_4$ (*25*) ist natürlich auch aus Plutonium(IV)-Lösungen fällbar und kann zur quantitativen Fällung des 4-wertigen Plutoniums verwendet werden. Der Niederschlag ist völlig luftbeständig.

Beim Versetzen von Plutonium(V)-Lösungen mit Laugen werden hellgraue Fällungen gebildet, die unheitlich sind, da mit steigendem p_H schon eine teilweise Disproportionierung in Pu(IV) und Pu(VI) einsetzt (*77*). *Plutonyl(V)-hydroxyd* PuO_2OH scheint mäßig löslich zu sein und geht wahrscheinlich in Plutonate(V) des Typs $[PuO_2(OH)_2]^-$ über (*75*). Im Gegensatz zu Uranyl(VI)-Lösungen, die mit Laugen augenblicklich schwerlösliche Diuranate bilden, entsteht bei der analogen Umsetzung von Plutonyl(VI)-Lösungen erst nach einiger Zeit eine gelbbraune Fällung von *Polyplutonat (VI)* (*26*). Die Fällung ist nur mit Barytlauge annähernd quantitativ und nähert sich dann der Zusammensetzung $Ba[Pu_3O_6(OH)_8]$ (*38*), (*75*). Spektroskopische Messungen ergaben, daß die Tendenz des 6-wertigen Plutoniums zur Bildung von Polysäuren schon im sauren Medium wesentlich größer ist als die des 6-wertigen Urans (*94*).

Sulfide (*1*), (*136*).

Plutonium ist, wie alle Transurane und Lanthaniden, aus wäßrigem Medium mit H_2S nicht fällbar. Seine Sulfide sind nur auf trockenem Wege durch Erhitzen von PuO_2 im H_2S-Strom erhältlich. Je nach der Temperatur erhält man ein schwarzes *Plutoniumoxysulfid* Pu_2O_2S (La_2O_3-Gitter) oder eine purpurschwarze Phase deren Homogenitätsbereich zwischen Pu_2S_3—Pu_3S_4 liegt. Schließlich konnte auch die Existenz einer bronzefarbenen halbmetallischen Phase PuS röntgenographisch nachgewiesen werden.

In diesem Zusammenhang seien auch die Phasen PuN und PuC erwähnt, die durch Strukturbestimmungen identifiziert wurden. Wie PuO und PuS besitzen sie Steinsalzgitter und können als typische Einlagerungsphasen aufgefaßt werden (*137*).

Wasserfreie Halogenide.

Diese Verbindungsklasse ist im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 5. *Wasserfreie Halogenide des Plutoniums.*

Fluoride	Chloride	Bromide	Jodide	Oxyhalogenide
PuF_3	$PuCl_3$	$PuBr_3$	PuJ_3	PuOX
PuF_4	—	—	—	—

Ein Vergleich mit der Tabelle 2 zeigt, daß in den Plutoniumhalogeniden die höheren Wertigkeitsstufen wesentlich instabiler sind als in den entsprechenden Neptuniumverbindungen, die ihrerseits eine gleiche Abstufung der Stabilität gegenüber den analogen Uranverbindungen zeigen. Halogenide des 5- und 6-wertigen Plutoniums sind nicht mit Sicherheit bekannt, die 4-wertige Stufe ist nur im Tetrafluorid realisiert. Mit Ausnahme der Fluoride und der Oxyhalogenide sind alle Verbindungen leicht wasserlöslich und meist stark hygroskopisch.

Das purpurfarbene sublimierbare *Trifluorid* (*100*) PuF_3 (Tysonitgitter) kann nach der Gleichung

$$PuO_2 + 3\,HF + \tfrac{1}{2}H_2 \xrightarrow{600°} PuF_3 + 2\,H_2O, \tag{22}$$

oder durch Fällung in wäßriger Lösung erhalten werden. Die Bildungsweisen des grünen, sublimierbaren *Trichlorids* (*2*) $PuCl_3$ (Gittertyp $LaCl_3$) (*19*), ergeben sich aus den folgenden Formulierungen:

$$2\,Pu + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,PuCl_3, \tag{23}$$

$$PuO_2 + 2\,CCl_4 \rightarrow PuCl_3 + 2\,COCl_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2, \tag{24}$$

$$Pu_2(C_2O_4)_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,PuCl_3 + 6\,CO_2 + 3\,H_2. \tag{25}$$

Die Vorgänge (23) und (24) sind insofern bemerkenswert als sie nicht zum Tetrahalogenid führen.

Das ebenfalls grün gefärbte *Tribromid* (*29*), (*134*) $PuBr_3$ (Gittertyp $NdBr_3$) läßt sich analog dem Chlorid darstellen. Das hellgrüne *Trijodid* (*45*) PuJ_3 (Gittertyp $NdBr_3$) bildet sich gemäß

$$Pu + 3\,HJ \xrightarrow{400°} PuJ_3 + 1{,}5\,H_2. \tag{26}$$

Die wasserfreien *Oxyhalogenide* des 3-wertigen Plutoniums (*19*) sind nach dem Schema

$$\left.\begin{array}{l} PuO_2 + \tfrac{1}{2}H_2 + HX \rightarrow PuOX + H_2O \\ X = Cl,\ Br,\ J. \end{array}\right\} \tag{27}$$

oder durch Hydrolyse der Trihalogenide darstellbar, wobei schwarzes PuOF, blaugrünes PuOCl (*2*), tiefgrünes PuOBr (*29*) und grünes PuOJ (*45*) entstehen.

Das einzige Halogenid des 4-wertigen Plutoniums, das *Plutoniumtetrafluorid* PuF_4 (*35*), (*133*) wird als hellbraunes Produkt durch die Reaktion

$$2\,PuF_3 + \tfrac{1}{2}O_2 + 2\,HF \rightarrow 2\,PuF_4 + H_2O \tag{28}$$

gewonnen. Bei höherer Temperatur zerfällt es unter Fluorabspaltung in das Trifluorid (*36*).

Plutonium(III)-Salze.

Blaue Lösungen des 3-wertigen Plutoniums sind wesentlicher stabiler als Neptunium(III)-Salzlösungen und können durch Reduktion von 4-wertigem Plutonium mit SO_2 (*64*), Hydroxylammoniumsalzen (*24*), atomarem Wasserstoff (*22*), durch kathodische Reduktion (*78*) bzw. durch Lösen von $Pu(OH)_3$ in den entsprechenden Säuren erhalten werden. Diese Lösungen sind recht hydrolysenbeständig und fällen erst oberhalb $p_H = 7$ $Pu(OH)_3$ aus, unter intermediärer Bildung der Ionen $[PuOH]^{2+}$, $[Pu(OH)_2]^+$ (*75*). Aus den Lösungen der *Chloride* und *Bromide* konnten hygroskopische Hexahydrate $PuCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (blau), $PuBr_3 \cdot 6\,H_2O$ (grün) krystallisiert erhalten werden, die beim Erhitzen stufenweise zum wasserfreien Halogenid abgebaut werden können (*2*), (*29*). Eine analoge Bildung von PuJ_3 ist nicht möglich, da hierbei Hydrolyse zu PuOJ eintritt (*45*). Durch Überführungsversuche (*90*) sowie spektroskopisch (*61*) ließ sich zeigen, daß stark salzsaure Plutonium(III)-Lösungen Chlorokomplexe enthalten.

Plutonium(III)-perchlorat $Pu(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ ist nur in Lösung bekannt und bildet selbst in stark perchlorsaurem Medium keine Acidokomplexe. *Plutonium(III)-nitrat* $Pu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (*27*) kann krystallisiert erhalten werden, wird jedoch in stark salpetersauren Lösungen zu Pu(IV) oxydiert (*61*).

Das *Plutonium(III)-sulfat* $Pu_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ wurde bisher nicht isoliert, jedoch konnten eine Reihe von hellblauen *Sulfatokomplexen* vom Typ $Me^I\,Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Me = Alkalimetalle, NH_4^+, Tl^+) und $Me^I_5\,Pu(SO_4)_4$ (Me = K^+, Tl^+) dargestellt werden (*4*), (*5*).

Außer diesen wasserlöslichen Salzen bildet 3-wertiges Plutonium auch ein sehr schwer lösliches hellbraunes *Trijodat* (*6*) $Pu(JO_3)_3$, ein schwerlösliches blaugrünes *Oxalat* (*95*), (*24*) $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9\,H_2O$, sowie ein schwarzes sehr wenig lösliches *Plutonium(III)-hexacyanoferrat(III)* $Pu[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O$ (*7*). Die letztgenannte Verbindung ist isomer, aber vermutlich nicht identisch mit dem Plutonium(IV)-hexacyanoferrat(II) gleicher Zusammensetzung. Erwähnt sei noch das himmelblaue schwerlösliche $HPu[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$.

Plutonium(IV)-Verbindungen.

Die Oxydationszahl +4 ist die stabilste Wertigkeitsstufe des Plutoniums. In seinem ganzen chemischen Verhalten ähnelt das 4-wertige Plutonium weitgehend dem 4-wertigen Cer, Thorium und Uran. Dies kommt besonders in der starken Komplexbildungstendenz zum Ausdruck und diese ist die Ursache dafür, daß in Plutonium(IV)-Lösungen,

je nach Konzentration und p_H, sehr verschiedenartige und unterschiedlich gefärbte Ionen vorliegen. Pu^{4+}-Ionen kommen nur in perchlorsauren Lösungen vor, in denen selbst bei hohen Säurekonzentrationen keine Komplexbildung erfolgt. In Lösungen komplexbildender Säuren (zunehmend in Richtung $Cl^- \rightarrow NO_3^- \rightarrow SO_4^{2-}$) sind im übersauren Gebiet stets anionische Acidokomplexe vom Typ $[PuX_n]^{-(mn-4)}$ (x = m-wertiger Säurerest) z.B. $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$ vorhanden. Mit abnehmendem Säuregehalt erfolgt Abbau des anionischen Komplexes zum Ion Pu^{4+}, wobei als Zwischenprodukte Acidokationen vom Typ $[PuX]^{+(4-m)}$ z.B. $[PuNO_3]^{3+}$ in Erscheinung treten (*58*). Mit weiterem Ansteigen des p_H (oberhalb $p_H = 1$) beginnt Hydrolyse des Pu^{4+}-Ions zu $[PuOH]^{3+}$, $[Pu(OH)_2]^{2+}$ usw., wobei schließlich durch Aggregation solcher Teilchen eine kolloidale Lösung höhermolekularer basischer Salze entsteht. Diese flockt bei $p_H = 2{,}5$ bis 3 grünes $[Pu(OH)_4]_x$ aus (*75*). Das polymere Hydroxyd ist ein reversibles Gel und geht sehr leicht wieder mit grüner Farbe in verdünnten Säuren unter Solbildung in Lösung. Auch in dieser Hinsicht zeigt das 4-wertige Plutonium Analogien zum 4-wertigen Cer, Thorium und Uran, die ebenfalls solche stabilen kolloidalen Lösungen bilden (*27*).

Die oben skizzierten Verhältnisse beziehen sich nur auf *kalte* Lösungen, da beim Erwärmen reversible Disproportionierung gemäß

$$3\,Pu(IV) \leftrightarrow 2\,Pu(III) + Pu(VI) \qquad (29)$$

eintritt (*69*).

Die Salze des 4-wertigen Plutoniums werden am einfachsten durch Lösen von $Pu(OH)_4$ in den betreffenden Säuren dargestellt. Während das *Perchlorat* $Pu(ClO_4)_4 \cdot xH_2O$ nur in Lösung bekannt ist (*68*), läßt sich das hellgrüne, krystalline *Tetranitrat* $Pu(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ auf diese Weise leicht gewinnen (*6*), (*52*). In stark salpetersaurer Lösung wandert Plutonium elektrolytisch zur Anode (*90*) und aus solchen Lösungen lassen sich mit Alkalinitraten schwerlösliche hellgrüne *Hexanitratokomplexe* $Me_2^I[Pu(NO_3)_6]$ ausfällen (*8*), (*59*).

Schon in verhältnismäßig verdünnt schwefelsaurer Lösung wandert Plutonium bei der Elektrolyse zur Anode, wie überhaupt Pu^{4+}-Ionen in diesem Medium nicht existenzfähig sind und Plutonium kationisch nur in Form von $[PuSO_4]^{2+}$ vorliegt (*90*). Trotz dieser bevorzugten Komplexbildung läßt sich aus verdünnten schwefelsauren Lösungen mit Methanol das wasserlösliche, korallrote *Plutonium(IV)-sulfat* $Pu(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ ausfällen (*9*), (*52*), das mit den entsprechenden Disulfaten des 4-wertigen Cer, Thorium und Uran isomorph ist. Wie diese bildet es mit Alkalisulfaten grüne *Tetrasulfatokomplexe* $Me_4[Pu(SO_4)_4] \cdot (1\text{—}2)\,H_2O$ (*10*). In schwach schwefelsaurer Lösung neigt Plutonium(IV)-Sulfat zur Hydrolyse unter Bildung von graugrünen $Pu_2O(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ (*9*).

Wie $CeCl_4$, so ist auch festes $PuCl_4$ nicht existenzfähig. Beim Eindampfen salzsaurer Plutonium(IV)-Lösungen erfolgt unter Chlorentwicklung Reduktion zu $PuCl_3$ (*2*). In kalten verdünnten Lösungen liegen Pu^{4+}-Ionen, mit steigender HCl-Konzentration $[PuCl]^{3+}$ und schließlich die tiefrote Säure H_2PuCl_6 vor (*60*). Letztere ist als gelbes Cs_2PuCl_6 fällbar (*11*).

Das einzige Halogenid des 4-wertigen Plutoniums, das mäßig lösliche fleischfarbene *Plutoniumtetrafluorid* $PuF_4 \cdot 2{,}5\ H_2O$ ist mit der analogen Uranverbindung isomorph (*6*), (*133*). In flußsauren Lösungen ist je nach der Säurekonzentration das Ion $[PuF]^{3+}$ oder die stark komplexe Säure $HPuF_5$ nachweisbar (*89*). Letztere kann in Form weißer Alkalisalze $MePuF_5$ gefällt werden (*12*).

Von den schwerlöslichen Verbindungen des 4-wertigen Plutoniums sei zuerst das rosa gefärbte $Pu(JO_3)_4$ erwähnt (*52*). Mit Phosphat wird ein weißes gelatinöses sekundäres *Plutoniumphosphat* $Pu(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$ gefällt, das beim Erhitzen in rotes $Pu_2H(PO_4)_3 \cdot xH_2O$ und schließlich in $Pu_3(PO_4)_4 \cdot xH_2O$ übergeht. Alle diese Phosphate bilden mit konzentrierter H_3PO_4 lösliche *Phosphatokomplexe* noch unbekannter Zusammensetzung (*72*). Mit Lösungen von $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ bilden sich schwarze Fällungen von $Pu_3[Fe(CN)_6]_4 \cdot xH_2O$ und $Pu[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ (*7*). Beim Versetzen mit Oxalatlösungen fällt *Plutonium(IV)-oxalat* $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, das sich, analog dem U(IV), schon in geringem Überschuß des Fällungsmittels zu sehr starken *Oxalatokomplexen* $[Pu(C_2O_4)_3]^{2-}$ bzw. $[Pu(C_2O_4)_4]^{4-}$ löst (*102*). Die meisten der hier angeführten schwerlöslichen Plutonium(IV)-Verbindungen lösen sich bei Gegenwart von Rhodanid-, Tartrat-, Carbonat- oder Acetat-Ionen zu sehr stabilen Acidokomplexen. Besonders beständig sind die beiden letzteren (*60*), (*90*).

Zum Schluß seien noch einige organische Derivate des 4-wertigen Plutoniums angeführt, von denen in der Literatur zahlreiche beschrieben worden sind (*52*).

Das weiße *Plutonium(IV)-phenylarsenat* und das weiße *Plutonium-(IV)-m-nitrobenzoat* können wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser zur Trennung des Pu(IV) vom Pu(III) verwendet werden. Von den inneren Komplexverbindungen, die zumeist nur in organischen Solventien löslich sind, seien nur das rote *Plutonium(IV)-8-oxychinolat* $Pu(oxinat)_4$ (*97*) und das rotbraune *Plutonium(IV)-acetylacetonat* $Pu(C_5H_7O_2)_4$ (*31*) erwähnt, in denen Plutonium die Koordinationszahl 8 betätigt.

Plutonium(V)-Verbindungen.

Das 5-wertige Plutonium ist verhältnismäßig instabil und neigt stark zu Disproportionierungsreaktionen. Man erhält reine Plutonium(V)-Lösungen nur durch Reduktion von perchlorsauren Pu(VI)-Lösungen

bei $p_H = 3{,}5$ mit SO_2, NH_3OH^+, NO_2^- oder J^- (*39*). In ihnen liegt unterhalb $p_H = 9$ das blaßrosa gefärbte *Plutonyl(V)-Ion* $[PuO_2]^+$ vor (*79*), das weder eine erkennbare Tendenz zur Komplexbildung noch zur Hydrolyse aufweist, wie sein Absorptionsspektrum zeigt (*39*), (*75*). Auch in salzsaurer und salpetersaurer Lösung ist das Ion $[PuO_2]^+$ existenzfähig, nur in H_2SO_4 erfolgt Disproportionierung analog Gl. (20). Von den festen Plutonyl(V)-Verbindungen ist nur ein Carbonat beschrieben worden, das aus wasserlöslichen Carbonatokomplexen des 3-wertigen Plutoniums durch Oxydation mit Hypochlorit fällbar ist (*80*).

Plutonium(VI)-Verbindungen.

Als Kation tritt das 6-wertige Plutonium, wie Uran und Neptunium, in Lösung stets als *Plutonyl(VI)-Ion* $[PuO_2]^{2+}$ auf (*58*). Man erhält solche stabilen Lösungen aus 4-wertigem Plutonium durch anodische Oxydation oder durch Verwendung anderer starker Oxydationsmittel ($KClO_3$, $KBrO_3$, Ag^{2+} usw.) bzw. durch Lösen von Bariumplutonat in den entsprechenden Säuren (*58*), (*68*), (*76*). Plutonyl(VI)-Lösungen sind etwas hydrolysenbeständiger als die des 4-wertigen Plutoniums. Die Hydrolyse beginnt erst oberhalb $p_H = 5$ und führt über $[PuO_2OH]^+$, $[PuO_2(OH)_2]$ bei $p_H = 9$ zur Abscheidung von Polyplutonaten, entsprechend dem amphoteren Charakter des 6-wertigen Plutoniums (*75*).

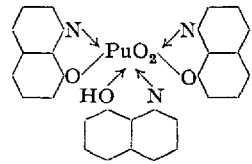
Von den wasserlöslichen Plutonylsalzen wurde in krystallisierter Form nur das orangefarbene *Plutonyl(VI)-nitrat* $PuO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ bisher beschrieben (*27*), (*52*). In perchlorsauren, salzsauren und schwefelsauren Lösungen liegen sicher $PuO_2(ClO_4)_2$, PuO_2Cl_2 bzw. PuO_2SO_4 vor. Die Fähigkeit des 6-wertigen Plutoniums zur Komplexbildung ist zwar nicht so groß als die des 4-wertigen Metalls, aber doch recht merklich. Überführungsversuche, sowie spektroskopische Messungen zeigten, daß schon in verdünnten schwefelsauren Lösungen das Pu(VI) überwiegend in Form von Sulfatokomplexen vorliegt. In HNO_3 und HCl tritt Komplexbildung erst bei wesentlich höheren Säurekonzentrationen in Erscheinung, wobei sich hier die Chlorokomplexe als stabiler erweisen als die Nitratokomplexe (vgl. Farbe der Ionen!). Wie Pu(III) und Pu(IV) bildet auch Pu(VI) mit $HClO_4$ keine Komplexe (*58*), (*90*). Erwähnt sei noch das weiße *Plutonyl(VI)-fluorid* $PuO_2F_2 \cdot xH_2O$ das durch Alkalifluoride in schwerlösliche rosafarbene Komplexe $MePuO_2F_3 \cdot xH_2O$ bzw. $Me(PuO_2)_2F_5 \cdot xH_2O$ übergeführt wird (*6*). Schwerlösliche Salze bildet das 6-wertige Plutonium mit Jodat, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und Acetat. Man erhält so weißes $PuO_2(JO_3)_2 \cdot 6HJO_3$ und rotbraunes $(PuO_2)_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (*6*), (*7*). Die Umsetzung von Plutonyl(VI)-Lösungen mit $[Fe(CN)_6]^{4-}$ führt, im Gegensatz zum Uran, nicht zu einem Plutonylferrocyanid, sondern zu dem schon erwähnten $Pu_3[Fe(CN)_6]_4$, infolge der Reduktion (*58*)

$$[PuO_2]^{2+} + 2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + 4\,H^+ \rightarrow Pu^{4+} + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\,H_2O\,. \quad (30)$$

Diese Reaktion zeigt erneut die beim Plutonium verringerte Stabilität der Oxydationszahl $+6$.

Ganz analog dem U (VI) verhält sich jedoch das 6-wertige Plutonium bezüglich der Bildung von Acetatokomplexen. So ist das malvenfarbene *Natrium-plutonyl(VI)-triacetat* (*52*) $NaPuO_2(CH_3COO)_3$ ebenfalls schwerlöslich, isomorph mit den entsprechenden Uran- und Neptuniumverbindungen (*135*) und kann zur Fällung des Plutoniums verwendet werden.

Von den Verbindungen mit organischen Komponenten ist das orangebraune innerkomplexe *Plutonyl(VI)-8-oxychinolat* (*52*)

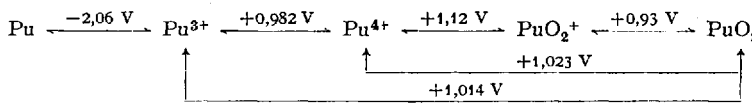


erwähnenswert, das unlöslich in Wasser und leicht löslich in organischen Solventien ist.

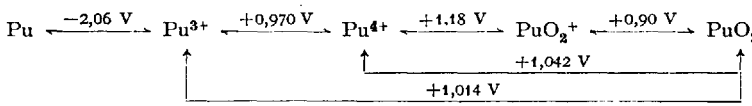
Stabilität der Wertigkeitsstufen.

Die beiden folgenden Schemata enthalten die formalen Redoxpotentiale des Plutoniums in $HClO_4$ und in HCl (*19*), (*101*).

In 1-molarer $HClO_4$:



In 1-molarer HCl:



Die (geringen) Unterschiede der Potentialwerte in $HClO_4$ einerseits und HCl andererseits sind durch die Bildung stabiler Chlorokomplexe des 4- und 6-wertigen Plutoniums bedingt.

Beide Aufstellungen zeigen, daß die Differenzen der Redoxpotentiale der einzelnen Wertigkeitsübergänge recht gering sind. Diese Erscheinung ist ganz charakteristisch und einzigartig für das Plutonium. Sie ist die Ursache dafür, daß die Chemie des Plutoniums durch einen außerordentlich *leichten Wertigkeitswechsel*, d.h. eine starke Disproportionierungstendenz der Plutonium-Ionen ausgezeichnet ist (*68*). Aus diesem Grunde enthalten Lösungen des Plutoniums von mittlerer, definierter Oxydationszahl nach längerem Stehen sämtliche vier Wertigkeitsstufen

nebeneinander. In solchen Lösungen können sich folgende Disproportionierungs- und Reproportionierungsreaktionen abspielen:

$$2\,Pu^{4+} + 2\,H_2O \rightarrow Pu^{3+} + PuO_2^{+} + 4\,H^{+}, \tag{31}$$

$$PuO_2^{+} + Pu^{4+} \rightarrow Pu^{3+} + PuO_2^{2+}. \tag{32}$$

Die Summierung beider Vorgänge ergibt die Disproportionierungsreaktion des 4-wertigen Plutoniums (*69*):

$$3\,Pu^{4+} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4\,H^{+}. \tag{33}$$

Infolge der Bildung des Oxykations PuO_2^{+} ist die Reaktion

$$Pu^{4+} + 2\,H_2O \rightarrow PuO_2^{+} + 4\,H^{+} + e^{-} \tag{34}$$

p_H-abhängig und irreversibel, im Gegensatz zu den anderen Übergängen benachbarter Wertigkeitsstufen.

Die Größe der Redoxpotentiale zeigt, daß Pu(V) stärker oxydierend wirkt als Pu(VI) und somit instabil sein müßte. Jedoch existiert ein gewisser p_H-Bereich (1,5 bis 6), innerhalb dessen das Ion PuO_2^{+} stabil ist. Durch Verminderung der Wasserstoffionen-Aktivität kann das p_H-abhängige Redoxpotential Pu^{4+}/PuO_2^{+} unter den konstanten p_H-unabhängigen Wert für PuO_2^{+}/PuO_2^{2+} herabgedrückt werden, wodurch die Stabilität der Plutonyl(V)-Ionen größer wird als die der Plutonyl(VI)-Ionen. Dieser Stabilisierung des 5-wertigen Plutoniums durch p_H-Vergrößerung ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß ab $p_H = 7$ die p_H-abhängige Hydrolyse des PuO_2^{2+} einsetzt, wodurch das Redoxpotential PuO_2^{+}/PuO_2^{2+} ebenfalls absinkt und schließlich den Potentialwert für Pu^{4+}/PuO_2^{+} überholt (*75*). Aus diesem Grunde ist 5-wertiges Plutonium nur zwischen $p_H = 1{,}5$ bis 6 stabil. Außerhalb dieses Bereichs verlaufen nebeneinander die folgenden Gleichgewichte, die zur Disproportionierung des 5-wertigen Plutoniums führen (*20*):

$$2\,PuO_2^{+} + 4\,H^{+} \rightarrow Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2\,H_2O, \tag{35}$$

$$PuO_2^{+} + Pu^{4+} \rightarrow Pu^{3+} + PuO_2^{2+}, \tag{36}$$

$$3\,PuO_2^{+} + 4\,H^{+} \rightarrow Pu^{3+} + 2\,PuO_2^{2+} + 2\,H_2O. \tag{37}$$

Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich durch welche Oxydations- bzw. Reduktionsmittel die einzelnen Wertigkeitsstufen des Plutoniums erreichbar sind.

Wie die Tabelle zeigt, kann 6-wertiges Plutonium kathodisch oder durch SO_2, Jodid, Hydroxylamin, Hydrazin zu sämtlichen Wertigkeitsstufen reduziert werden. Welche dieser Oxydationszahlen nun erreicht wird, hängt lediglich von der Höhe der gewählten Spannung bzw. der Menge des zugesetzten Reduktionsmittels ab. Die auffallende Tatsache, daß 3-wertiges Plutonium durch konzentrierte Salpetersäure nur bis zur

Tabelle 6. *Oxydations- und Reduktionsreaktionen des Plutoniums (39), (52).*

Oxydationsmittel	Redoxvorgang	Reduktionsmittel
$KMnO_4$ (heiß) $K_2Cr_2O_7$ (heiß) $KBrO_3 + HNO_3$ (heiß) Ag^{2+}, Ce^{4+}, $S_2O_8^{2-}$ verd. HNO_3 (heiß)	Pu (VI) Pu (V) Pu (IV)	SO_2, J^-, NO_2^- NH_2OH, N_2H_4 Elektrolyse
$KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ $KBrO_3$, NO_2^- konz. HNO_3, O_2	Pu (IV) Pu (III)	SO_2 (heiß), NH_2OH N_2H_4, J^-, Elektrolyse U^{4+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}

SO_2, J^-
NH_2OH
N_2H_4
H_2O_2
$[Fe(CN)_6]^{4-}$
Elektrolyse

4-wertigen Stufe oxydiert wird und weitere Oxydation erst mit verdünnter HNO_3 erfolgt, ist darauf zurückzuführen, daß konzentrierte Salpetersäure zu sehr stabilen Nitratokomplexen des 4-wertigen Plutoniums führt (*23*). Die Reduktion des 4-wertigen Plutoniums durch 4-wertiges Uran zeigt erneut die zunehmende Stabilisierung niederer Wertigkeitsstufen in Richtung U → Np → Pu.

Trennung Uran-Neptunium-Plutonium (*88*).

Die Trennung dieser drei Metalle, die im Uranpile nebeneinander vorliegen, ist von erheblicher technischer Bedeutung und soll daher im Prinzip kurz behandelt werden.

Durch die Kernreaktionen 1a—b, 2a—b und 3 werden aus den sehr reinen Uranstäben des Piles, außer den Spaltprodukten des U 235, Neptunium und Plutonium gebildet, wobei die Neptuniummengen nur minimal sind. Da bei höheren Plutoniumkonzentrationen auch die Kernspaltung dieses Metalls merklich wird, werden die Uranstäbe aus dem Brenner genommen sobald Plutonium auf die Konzentration von 0,1% angereichert ist. Die Stäbe enthalten daher viel Uran, dessen Spaltprodukte, sehr wenig Neptunium und maximal 0,1% Plutonium. Sie werden zuerst in HNO_3 gelöst und in der Kälte mit SO_2 behandelt. Hierbei tritt Reduktion zu Np(IV) und Pu(IV) ein, während Uran in der 6-wertigen Stufe verbleibt. Nach Zugabe eines Lanthan-Trägers wird mit HF gefällt, wobei außer einem Teil der Uranspaltprodukte NpF_4 und PuF_4 mitfallen, während Uran in Lösung bleibt und somit abgetrennt ist. Die Fluoridfällung wird durch Abrauchen mit H_2SO_4 in lösliche Sulfate übergeführt und diese Lösung in der Kälte mit $KBrO_3$ behandelt. Hierbei wird nur Neptunium zur 6-wertigen Stufe oxydiert und bleibt bei erneuter Fällung mit HF in Lösung, aus der es als $NaNpO_2(CH_3COO)_3$ isoliert werden kann. Die Fällung besteht jetzt nurmehr aus den Fluoriden des Lanthans, des Pu(IV) und der

Spaltprodukte. Nach erneuter Überführung der Fällung in wasserlösliche Sulfate wird nun mit heißem $KMnO_4$ nur das Plutonium zu Pu(VI) oxydiert und wiederum mit HF gefällt, wobei die Fällung nurmehr Lanthan und die Spaltprodukte enthält. Aus der Plutonyl(VI)-Lösung kann dieses nun als Acetatokomplex gefällt werden.

Die oben erwähnten Fällungszyklen ermöglichen keine 100%ige Trennung und müssen daher zur Gewinnung des reinen Neptuniums und Plutoniums mehrfach wiederholt werden.

c) Americium. Die Chemie des Americiums, das heute bereits in Milligramm-Mengen zur Verfügung steht, bestätigt völlig die Voraussagen der SEABORGschen Aktinidenhypothese, wonach bei diesem Element eine weitere Stabilisierung der 3-wertigen Stufe zu erwarten ist. Tatsächlich bevorzugt Americium die Oxydationszahl +3 und läßt sich nur unter extremen Bedingungen zur 5- und 6-wertigen Stufe oxydieren. 4-wertiges Americium ist in Lösung nicht bekannt und nur im AmO_2 realisiert. Unter gewissen Bedingungen läßt sich beim Americium außerdem, in Analogie zum Europium, die Reduktion zur Oxydationszahl +2 erzwingen.

Metallisches Americium (*130*), das, wie die übrigen Transurane, gemäß der Gleichung

$$2\,AmF_3 + 3\,Ba \xrightarrow{1100°} 2\,Am + 3\,BaF_2 \qquad (38)$$

erhalten werden kann, wird als silberweißes dehnbares Metall der auffallend niedrigen Dichte 11,7 beschrieben.

Metallisches Americium reagiert schon bei 50° heftig mit gasförmigem Wasserstoff unter Bildung eines schwarzen voluminösen Hydrids (*130*) der annähernden Zusammensetzung AmH_3.

Americium(III)-Verbindungen.

Unter normalen Bedingungen liegt Americium in seinen Lösungen stets in der sehr stabilen 3-wertigen Form vor. Diese enthalten das rosafarbene Ion Am^{3+} und können durch Lösen von $Am(OH)_3$ in den entsprechenden Säuren erhalten werden (*28*). Außerdem wurden einige feste, teils wasserfreie Verbindungen beschrieben (*34*). Das Ausgangsmaterial zu deren Darstellung bildet $Am(OH)_3$ bzw. AmO_2.

Americium(III)-hydroxyd läßt sich als rosafarbene gelatinöse Masse aus Americium(III)-Lösungen mit wäßrigem Ammoniak erhalten. Hieraus ist nach der Gleichung

$$Am(OH)_3 + 3\,HF \xrightarrow{600°} AmF_3 + 3\,H_2O \qquad (39)$$

das rosafarbene, wasserunlösliche *Trifluorid* erhältlich, das isomorph mit UF_3, NpF_3 und PuF_3 ist (*138*). Das weiße, sublimierbare *Trichlorid* entsteht gemäß

$$AmO_2 + 2\,CCl_4 \xrightarrow{800°} AmCl_3 + 2COCl_2 + \tfrac{1}{2}\,Cl_2\,. \qquad (40)$$

Das weiße *Tribromid* und das gelbliche *Trijodid* sind durch die Reaktionen 41 und 42 zugänglich:

$$3\,AmO_2 + 4\,AlBr_3 \xrightarrow{200°} 3\,AmBr_3 + 2\,Al_2O_3 + 1{,}5\,Br_2\,, \tag{41}$$

$$3\,AmO_2 + 4\,Al + 6\,J_2 \xrightarrow{500°} 3\,AmJ_3 + 2\,Al_2O_3 + 1{,}5\,J_2\,. \tag{42}$$

Das *Sesquisulfid* Am_2S_3 (isomorph mit La_2S_3) kann nur auf trockenem Wege erhalten werden:

$$2\,AmO_2 + 4\,H_2S \xrightarrow[CS_2]{1400°} Am_2S_3 + S + 4\,H_2O\,. \tag{43}$$

Ein entsprechendes Sesquioxyd ist bisher nicht beschrieben worden.

Americium(IV)-Verbindungen.

Beim Glühen von Americium(III)-Hydroxyd bzw. -nitrat an der Luft wird stets schwarzes, wasserunlösliches *Dioxyd* AmO_2 gebildet, das wie UO_2, NpO_2 und PuO_2 Fluoritgitter besitzt (*138*). Das Dioxyd ist die einzige bisher bekanntgewordene Verbindung des 4-wertigen Americiums und kann zur Darstellung von Americium(IV)-Salzen nicht verwendet werden, da beim Lösen in verdünnter HCl unter Gasentwicklung (Cl_2? O_2?) schließlich 3-wertiges Americium gebildet wird (*28*), (*34*). Ebenso sind alle Versuche zur Darstellung eines Tetrafluorids durch direkte Fluorierung von AmF_3 oder durch Umsetzung von AmO_2 mit HF bisher fehlgeschlagen (*34*). Das Redoxpotential Am(III)/Am(IV) muß größer als $+2$ V sein, da sich Americium(III)-Lösungen nicht einmal durch 2-wertiges Silber oxydieren lassen. Somit muß das Ion Am^{4+} in wäßriger Lösung instabil sein (*28*).

Americium(V)-Verbindungen (*126*).

Zahlreiche Versuche zeigten, daß 3-wertiges Americium nur in alkalischer Lösung zur 5-wertigen Stufe oxydierbar ist. So liefern wäßrige alkalische Lösungen von Carbonatokomplexen des Am(III) mit Hypochlorit eine helle Fällung, die aus einem Carbonatokomplex des 5-wertigen Americiums besteht. Löst man diese Fällung in verdünnter Schwefelsäure oder Perchlorsäure, so läßt sich hierin die Existenz von 5-wertigem Americium, sicher in Form von $[AmO_2]^+$-Ionen, durch spektrophotometrische Titration mit Fe^{2+} eindeutig nachweisen. Die schwach orangefarbenen Americyl(V)-Lösungen gehen nach einigen Tagen in Americium(III)-Lösungen über. Ähnlich dem 5-wertigen Plutonium erfolgt in stark schwefelsaurem Medium rasch Disproportionierung zu Am(III) und Am(VI), wie spektroskopische Untersuchungen zeigten. Es konnte noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, ob im Verlauf dieser Disproportionierung auch die 4-wertige Stufe auftritt (*14*).

Americium(VI)-Verbindungen (*14*).

Die 6-wertige Stufe des Americiums läßt sich nur durch sehr starke Oxydationsmittel erreichen, und es konnte bisher nur eine einzige Verbindung dieser Art isoliert werden. Beim Versetzen einer schwach salpetersauren oder salzsauren Americium(III)-Lösung mit Ammoniumpersulfat entsteht eine intensiv gelbe Lösung, aus der durch Zusatz von Natriumacetat das gelbe *Natrium-Americyl(VI)-triacetat* $NaAmO_2(CH_3COO)_3$ ausgefällt werden kann. Die Verbindung ist isomorph mit den analogen Komplexen des Urans, Neptuniums und Plutoniums. Durch Titration mit Fe^{2+}, die wieder zu 3-wertigem Americium führt, konnte die 6-wertigkeit des Metalls in dieser Verbindung bewiesen werden. Americyl(VI)-Lösungen gehen im Laufe der Zeit quantitativ über Am(V) in Americium(III)-Lösungen über.

Die Stabilität höherer Wertigkeitsstufen ist beim Americium also noch geringer als beim Plutonium und nur durch Ausbildung von Oxykationen ermöglicht.

Americium(II)-Verbindungen.

Nach der Aktinidentheorie entspricht das Americium bezüglich seiner Stellung innerhalb der Aktiniden dem Europium in der Lanthanidserie. Einen eindrucksvollen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung liefert das Absorptionsspektrum von Americium(III)-Lösungen (*28*), (*118*). Dieses gleicht hinsichtlich Zahl und Verteilung der Absorptionsbanden weitgehend dem des 3-wertigen Europiums. Es war daher wie beim Europium auch die Existenz einer 2-wertigen Stufe zu erwarten, da hierdurch in beiden Fällen die stabile Elektronenkonfiguration des halbbesetzten $4f$- bzw. $5f$-Niveaus erreicht wird. Tatsächlich konnte in neuerer Zeit gezeigt werden, daß Americium(III)-Lösungen durch Reduktion mit Natriumamalgam teilweise in die 2-wertige Form überführbar sind (*118*). Auch die Existenz eines *Americiummonoxyds* AmO (Steinsalzgitter) konnte bei der Reduktion des Dioxyds mit Wasserstoff sichergestellt werden (*28*), (*138*).

d) Curium. Curium und seine Verbindungen sind bisher nur in Mikrogramm-Mengen zugänglich. Die Chemie dieses Elementes konnte jedoch weitgehend mit Hilfe der Spurenmethode erforscht werden.

Beim Arbeiten mit Curium macht sich die starke α-Aktivität der Präparate sehr störend bemerkbar. Sie ist die Ursache dafür, daß die im eigenen Licht leuchtenden Curiumsalzlösungen sich rasch erhitzen, verdampfen und durch den radioaktiven Rückstoß verspritzen, wobei das Wasser unter Bildung von H_2O_2, Entwicklung von H_2 und O_2 zersetzt wird. Außerdem erfordert die starke Radioaktivität umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen für den Experimentator. Hierzu kommt, daß Curium infolge seiner geringen Halbwertszeit von 150 Tagen je Tag zu etwa 0,5% der jeweiligen Menge unter Bildung von Pu 238 zerfällt. Trotzdem gelang die Isolierung sichtbarer Mengen von Curium.

Die Darstellung des Metalls (*125*) erfolgt ganz analog der des Americiums und liefert ein silberweißes Metall von der ungefähren (wahrscheinlich zu niederen) Dichte 7. Infolge der starken Radioaktivität verliert das Metall, selbst unter Stickstoffatmosphäre, sehr bald seinen Glanz.

Curium tritt in allen seinen Verbindungen *ausschließlich* +3-wertig auf und alle Versuche, es in höhere oder niederere Wertigkeitsstufen überzuführen, schlugen fehl (*121*). Salzsaure, salpetersaure oder schwefelsaure Lösungen des Curiums sind fast farblos und enthalten das Ion Cm^{3+} (*127*). Dieses verhält sich den 3-wertigen Lanthaniden und Aktiniden analog, insofern als mit OH^-, F^-, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, JO_3^- die entsprechenden schwerlöslichen Verbindungen gefällt werden (*121*). Bisher wurde das schwach gelbe *Curiumhydroxyd* $Cm(OH)_3$, das fast farblose *Fluorid* CmF_3 und das *Oxyd* Cm_2O_3 beschrieben (*127*).

Die Tatsache, daß Curium ausschließlich 3-wertig in Erscheinung tritt, ist eine der stärksten Stützen der SEABORGschen Aktinidentheorie. Als siebentes Element der Aktinidenreihe muß Cm^{3+}, genau wie sein Lanthanid-Homologes Gd^{3+}, das sehr stabile halbbesetzte *f*-Niveau ($5f^7$) besitzen. Diese Konfiguration kann nur unter erheblichem Energieaufwand verletzt werden und muß daher durch große Reaktionsträgheit ausgezeichnet sein, in bester Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Einen weiteren eindrucksvollen Beweis für die weitgehende Analogie zwischen dem 3-wertigen Gadolinium und dem 3-wertigen Curium liefern die Absorptionsspektra dieser Lösungen. Beide sind, im Gegensatz zu den meist stark gefärbten Lösungen anderer Lanthaniden und Aktiniden, farblos und absorbieren nur im Ultraviolett, was wohl ebenfalls auf die stabile Konfiguration f^7 zurückzuführen ist (*127*).

Trennung Americium-Curium.

Da Curium nach den Gl. (9a) bis (9b) durch Neutronenbeschuß von Americium gewonnen wird, ist das Problem der Trennung beider Metalle voneinander, sowie von den hierbei stets als Spaltprodukte entstehenden Lanthaniden von einiger Bedeutung. Diese Trennung ist insofern schwierig, als sich die Ionenradien der betreffenden Metalle nur wenig voneinander unterscheiden.

Ein Verfahren, das keine befriedigenden Resultate liefert, besteht darin, daß man das Gemisch Am^{3+}—Cm^{3+} in Carbonatlösung mit Hypochlorit behandelt. Hierbei wird nur Americium zur 5-wertigen Stufe aufoxydiert (*127*).

Ein erheblich einfacheres, leistungsfähigeres, modernes Verfahren zur Trennung dieser Metalle und der Seltenen Erden besteht in der Verwendung von Kunstharz-Ionenaustauschern (Dowex 50). Die Lösungen, die ein Gemisch der genannten Metalle enthalten, werden durch eine mit einem Kationenaustauscher gefüllte Säule geschickt, wobei die NH_4^+-

bzw. H^+-Ionen des Austauschers durch die Aktinid- und Lanthanid-Ionen sukzessive substituiert werden. Die absorbierten Kationen lassen sich nun mit einem geeigneten Lösungsmittel (Ammoniumcitrat, starkes HCl) sukzessive mit steigendem Ionenradius langsam eluieren und getrennt auffangen. Die einzelnen Fraktionen des Eluats werden durch Messung der α-Aktivität mittels eines Zählwerks identifiziert (*115*), (*121*), (*127*).

Dieses Verfahren hat in neuester Zeit bei der Reingewinnung der Seltenen Erden in größerem Maßstab und bei der Identifizierung und Isolierung der Elemente Berkelium und Californium erhebliche Bedeutung erlangt.

e) Berkelium. Berkelium steht zur Zeit nur in unsichtbaren und unwägbaren Mengen zur Verfügung (*119*), (*120*). Trotz seiner sehr kurzen Halbwertszeit von 4,6 Std konnte es unter Verwendung von Ionenaustauschern von seiner Ausgangssubstanz Americium, sowie von Curium und den Lanthaniden (Spaltprodukte!) abgetrennt und seine Chemie durch die radiochemische Spurenmethode teilweise erforscht werden.

Schon beim Eluieren des Ionenaustauschers zeigte sich, daß bezüglich des zeitlichen Auftretens im Eluat zwischen Berkelium und dem darauffolgenden Curium ein wesentlich größerer Abstand besteht, als zwischen Curium und Americium. Genau die gleiche Erscheinung ist auch im Eluat zwischen Terbium und Gadolinium einerseits und Gadolinium und Europium andererseits zu beobachten. Der Grund hierfür ist in beiden Fällen darin zu suchen, daß nach der Halbbesetzung des *f*-Niveaus der Ionenradius von Tb^{3+} bzw. Bk^{3+} sprunghaft kleiner wird. Berkelium entspricht also bezüglich seiner Stellung in der Aktinidreihe dem Terbium der Lanthanidserie.

Berkelium sollte, wie das Terbium, auch die Oxydationszahl $+4$ betätigen können, da hierdurch wieder das halbbesetzte *f*-Niveau erreicht wird. Da die $5f$-Elektronen einer Valenzbetätigung leichter zugänglich sind als die tiefer liegenden $4f$-Elektronen, war sogar zu erwarten, daß Berkelium den 4-wertigen Zustand noch leichter erreicht als das Terbium und das Ion Bk^{4+} sogar in wäßriger Lösung existenzfähig ist. Diese schon von SEABORG gemachte Voraussage (*107*) wurde durch das Experiment völlig bestätigt.

Berkelium tritt in Lösung überwiegend 3-wertig auf und zeigt hierbei in seinen Reaktionen weitgehende Analogie mit den anderen 3-wertigen Aktiniden und Lanthaniden. So ist es beispielsweise bei Gegenwart eines Lanthanträgers durch Fluorid quantitativ fällbar.

Mit starken Oxydationsmitteln wie BrO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ oder Ce^{4+} wird Berkelium zur 4-wertigen Stufe oxydiert und ist dann als Phosphat oder Jodat mit Zirkon(IV)- bzw. Cer(IV)-Träger fällbar. Bei der Oxydation

durch Cerisalze konnte gezeigt werden, daß in der Lösung das Verhältnis Bk(III)/Bk(IV) annähernd dem Verhältnis Ce(III)/Ce(IV) entspricht. Man schließt hieraus, daß das Redoxpotential von Bk(III)/Bk(IV) in der Größenordnung des Paars Ce(III)/Ce(IV) liegt und somit etwa $+1{,}6$ V beträgt.

f) Californium. Californium konnte bisher als sehr kurzlebiger α-Strahler ($T/2$ = etwa 45 min) nur in minimalen Mengen (etwa 5000 Atome!) gefaßt werden (*117*), (*122*). Durch rasches Absorbieren und Eluieren an einem Kationen-Austauscher wurde es von seiner Ausgangssubstanz Curium sowie von Berkelium, Americium und Lanthaniden (Spaltprodukte!) abgetrennt und durch seine spezifische α-Aktivität identifiziert. Seine Stellung in der Aktinidenreihe als Eka-Dysprosium konnte, wie beim Berkelium, durch seine Position im Eluat sichergestellt werden. Es erscheint dort in der Reihenfolge Cf—Bk/Cm—Am, ganz entsprechend wie das Dysprosium in der Reihenfolge Dy—Tb/Gd—Eu.

Als 3-wertiges Ion Cf^{3+} ist es, wie die entsprechenden Ionen der anderen Aktiniden und Lanthaniden, mit Lanthanträger als Fluorid oder Hydroxyd fällbar. Selbst durch Verwendung starker Oxydationsmittel wie $(NH_4)_2S_2O_8$ bzw. $NaBiO_3$ ist es bisher nicht gelungen, zu 4-wertigem Californium zu gelangen. Schon die mäßige Bildungstendenz des 4-wertigen Berkeliums macht die Existenzfähigkeit von Cf^{4+} recht fragwürdig. Dagegen ist die Existenz von 5-wertigem Californium durchaus in Betracht zu ziehen, da dieses durch Bildung eines komplexen Oxykations $[CfO_2]^+$ stabilisierbar sein wird und zudem dadurch die stabile halbbesetzte Konfiguration $5f^7$ erneut erreicht wird.

B. Chemie der cisuranischen Aktiniden [Elemente 90—92] im Rahmen der Aktinidentheorie.

Während die Chemie der transuranischen Elemente zwingende Beweise dafür liefert, daß diese Angehörige einer Aktinidengruppe sind, muß es zunächst befremdend erscheinen, daß nun auch die schon lange bekannten cisuranischen Elemente Thorium, Protaktinium und Uran zu einer Aktinidengruppe gehören sollen. Bekanntlich hat man diese drei Elemente bisher in der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodischen Systems untergebracht, nachdem sie überwiegend 4-, 5- und 6-wertig auftreten. Bei einer kritischen Betrachtung der Chemie dieser Elemente stößt man jedoch, speziell beim Uran, auf eine ganze Reihe zum Teil schon lange bekannter Tatsachen, die mit der Zugehörigkeit dieser Metalle zu den genannten Nebengruppen unvereinbar sind. Diese Argumente, die für die Eingliederung dieser Elemente in die Aktinidengruppe sprechen, seien im folgenden für die einzelnen Cisurane kurz zusammengestellt.

a) Uran[1]. Schon Dichte und Schmelzpunkt des metallischen Urans schließen sich nicht denen seiner „Homologen" Chrom, Molybdän und Wolfram an, wie Tabelle 7 zeigt.

Demnach zeigt Uran nicht das zu erwartende Dichte- und Schmelzpunktsmaximum. Auch bezüglich der Legierungsbildung zeigt Uran ein abweichendes Verhalten, insofern als zwar Chrom, Molybdän und Wolfram untereinander, nicht aber mit dem Uran Mischkrystalle bilden.

Tabelle 7. *Dichten und Schmelzpunkte von Cr, Mo, W, U.*

Metall	Dichte	Schmelzpunkt in °C
Cr	6,9	1920
Mo	10,2	2622
W	19,3	3380
U	18,9	1090 (*3*)

Für die Sonderstellung des Urans innerhalb der 6. Nebengruppe und für den aktinidartigen Charakter dieses Metalls sprechen vor allem aber die folgenden Tatsachen:

1. In der VI. und VII. Nebengruppe des Periodischen Systems tritt bei den Anionen der Metalle maximaler Wertigkeitsstufen mit steigendem Atomgewicht die Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums mehr und mehr in den Hintergrund, wie Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8. *Farbe der Anionen der VI. und VII. Nebengruppe.*

VI. Nebengruppe		VII. Nebengruppe	
Anion	Farbe	Anion	Farbe
CrO_4^{2-}	gelb	MnO_4^-	violett
MoO_4^{2-}	farblos	TcO_4^-	rosa
WO_4^{2-}	farblos	ReO_4^-	farblos
$U_2O_7^{2-}$	gelb		

Demgegenüber ist jedoch das 6-wertige Uran sowohl als Kation UO_2^{2+} wie auch als Anion $U_2O_7^{2-}$ von gelber Farbe.

Die Sonderstellung des Urans gegenüber seinen „Homologen" kommt besonders bezüglich der Bildung von Iso- und Heteropolysäuren zum Ausdruck. Bekanntlich bilden Cr, Mo und W in 6-wertiger Form Isopolysäuren, wobei das Kondensationsbestreben von Chrom bis Wolfram ansteigt. Bei Chrom führt dies zur Bildung von Tetrachromaten, bei Molybdän und Wolfram jedoch bis zu Ikositetramolybdaten bzw. -wolframaten. Demgegenüber ist die Tendenz zur Bildung von Isopolysäuren beim Uran nur gering und führt in Lösung nur zu Diuranaten. Während Cr, Mo und W steigende Tendenz zur Bildung stabiler Heteropolysäuren zeigen, ist beim Uran keine derartige Verbindung bekannt.

[1] *Anmerkung bei der Korrektur:* In der Neuauflage HOLLEMAN-WIBERG, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie" (28. u. 29. Aufl. 1951) sind die auf S. 501 im Abschnitt „Uran als Aktinidenelement" aufgeführten Argumente unserer Arbeit entnommen; sie wurden erstmals von dem einen von uns (TIBOR VON KRAKKAY) im chemischen Kolloquium der Technischen Hochschule München am 15. Februar 1951 vorgetragen.

2. Uran kommt in der Natur niemals mit Molybdän und Wolfram vergesellschaftet vor, wie dies eigentlich für homologe Elemente zu erwarten wäre. Es wird vielmehr stets von Thorium und den Seltenen Erden begleitet.

3. Chrom, Molybdän und Wolfram bilden sehr stabile „edelgasartige" Hexacarbonyle vom Typ $Me(CO)_6$. Die Bildungstendenz dieser Carbonyle steigt von Chrom bis Wolfram. Während $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ aus den Chloriden $MoCl_5$ bzw. WCl_6 und CO mittels des Hochdruckverfahrens in sehr guten Ausbeuten entsteht (*56*), läßt sich weder aus den Halogeniden noch den Oxyden des Urans selbst unter extrem scharfen Bedingungen des Hochdruckverfahrens ein Carbonyl erhalten (*57*). Dieser Befund bestätigt im gewissen Sinne die BOHRsche Konzeption, wonach das Edelgas Eka-Radon erst mit dem Element 118 zu erwarten ist, denn somit ist es einleuchtend, daß Uran durch kovalente Koordination von *sechs* CO-Molekülen keine „edelgasartige" Elektronenkonfiguration erreichen kann.

4. Sehr eindrucksvoll ist auch das auffallende Verhalten des Urans bezüglich der Carbidbildung. Chrom bildet ein Carbid der Zusammensetzung Cr_3C_2, Molybdän und Wolfram Einlagerungsphasen der idealen Zusammensetzung MeC. Alle drei Carbide sind legierungsartig, sehr hart und chemisch kaum angreifbar. Davon völlig abweichend bildet Uran ein *salzartiges* Carbid UC_2, das schon von Wasser unter Bildung gasförmiger, flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe hydrolysiert wird. In dieser Hinsicht verhält sich also Uran als Aktinid, ganz ähnlich den Lanthaniden, die ebenfalls hydrolysierbare, acetylenidartige Carbide wie LaC_2, CeC_2, PrC_2 usw. bilden.

Neuere Untersuchungen zeigten, daß sich das Uran auch in seinen Phosphiden nicht den Metallen der VI. Nebengruppe anschließt, vielmehr bestehen bezüglich der Zusammensetzung und des Strukturtyps dieser Verbindungen Analogien zum System der Thoriumphosphide (*55*), (*140*).

5. Von den Metallen der VI. Nebengruppe bildet nur das Chrom ein dunkel gefärbtes, sehr zersetzliches CrH_3. Dieses Hydrid ist nur über die GRIGNARD-Verbindung zugänglich, während von Molybdän und Wolfram keine Hydride bekannt sind. Im Gegensatz dazu reagiert metallisches Uran schon bei 250° mit Wasserstoff unter Bildung eines dunkelgrauen metallartigen UH_3, das bei der Hydrolyse UO_2 und H_2 bildet. Das Uran verhält sich hier ganz analog wie Lanthan, Cer und Praseodym, welche ebenfalls Hydride der annähernden Zusammensetzung MeH_3 bilden, die Übergänge zwischen den salzartigen und metallartigen Hydriden darstellen.

6. Innerhalb der Nebengruppen des Periodischen Systems macht sich bei den Übergangselementen mit steigender Ordnungszahl eine

steigende Stabilisierung maximaler Wertigkeitsstufen, und abnehmende Beständigkeit niederer Wertigkeiten bemerkbar. Das chemische Verhalten von Molybdän und Wolfram ließe erwarten, daß die niederen Oxydationszahlen des Urans instabil und schwer zugänglich sind. Tatsächlich sind jedoch Uran(VI)-Verbindungen leicht zu 4-wertigem und sogar zu 3-wertigem Uran reduzierbar. Uran(IV)- und Uran(III)-Verbindungen sind salzartig und wasserlöslich und zeigen somit einen völlig anderen Charakter als die Verbindungen niederer Oxydationsstufen von Chrom, Molybdän und Wolfram. Die letzteren sind nur durch Komplexbildung stabilisierbar (Ammin-, Aquo-, Acidokomplexe), während beim Uran die Ionen U^{3+} und U^{4+} frei vorliegen. Auch in den wasserfreien Halogeniden von Cr, Mo und W sind die niederen Oxydationszahlen dieser Metalle nur durch Ausbildung mehrkerniger Komplexe stabilisierbar (polymeres Schichtgitter von wasserfreiem $CrCl_3$, trimeres $MoCl_2$). Diese sind im Gegensatz zum wasserlöslichen UCl_3 und UCl_4 hydrophob. Zudem schließt sich die Chemie des 4-wertigen Urans völlig der des *Thoriums*, die des 3-wertigen Metalls der des *Aktiniums* bzw. der *Lanthaniden* an.

7. Neuerdings konnte durch röntgenographische Strukturbestimmung auch die krystallographische Zugehörigkeit der niederen Uranverbindungen zu den entsprechenden Aktinidverbindungen nachgewiesen werden. So krystallisiert beispielsweise das UO_2 *nicht* im Rutilgitter wie MoO_2 und WO_2, sondern bildet den Fluorittyp, genau wie die Dioxyde der Lanthaniden Ce, Pr, Tb und der Aktiniden Np, Pu und Am. Auch die Tri- und Tetrahalogenide des Urans bilden die gleichen Gittertypen wie die analogen Verbindungen der Lanthaniden und Aktiniden (*138*).

8. Einen besonders gravierenden Beweis für die Zugehörigkeit des Urans zur Aktinidgruppe liefern die Absorptionsspektra von U(III)- und U(IV)-Lösungen. Diese zeigen, genau wie die Absorptionsspektra der Lanthanid(III)-Ionen, scharfe Absorptionsbanden (*33*). Das Auftreten solcher Banden ist auf die Existenz von *f*-Elektronen zurückzuführen und beweist, daß solche auch in den Ionen U^{3+} und U^{4+} vorhanden sind. Bei den Lanthaniden und Aktiniden hat sich gezeigt, daß schon zwei *f*-Elektronen die Absorptionsbanden in den sichtbaren Teil des Spektrums verschieben (*27*). Beim Uran ergibt sich nun ein völlig analoger Befund: Das Absorptionsspektrum des 6-wertigen Urans besitzt keine Bandenstruktur, da hier alle Valenzelektronen, einschließlich der *f*-Elektronen, abgegeben worden sind (*27*). Das 4-wertige Uran zeigt schon mehrere Banden im sichtbaren Teil und muß daher die beiden zuzüglichen Elektronen als *f*-Elektronen besitzen. Im Spektrum des 3-wertigen Urans sind die Absorptionsbanden noch weiter in den langwelligen Teil verschoben, und es wird daher auch das dritte, neu hinzugekommene Elektron ein *f*-Elektron sein. Hieraus folgt zwingend, daß

das Uran, zum mindesten als U^{3+} und U^{4+} *f*-Elektronen besitzt und somit *nicht* zur VI. Nebengruppe, sondern zur Aktinidengruppe gehört.

Sowohl die chemischen als auch die spektroskopischen Befunde sind also mit der Stellung des Urans als Wolfram-Homologes nicht zu vereinbaren und beweisen endgültig, daß Uran ein Mitglied der Aktinidenreihe ist. Das bevorzugte Auftreten von 6-wertigem Uran, das irrtümlicherweise zur Einordnung dieses Metalls in die VI. Nebengruppe des Periodischen Systems führte, hat seine natürliche Ursache darin, daß Uran sechs Stellen auf das Edelgas Radon folgt und durch Abgabe aller Valenzelektronen dessen stabile Konfiguration erreicht.

b) Protaktinium. Die Chemie des Protaktiniums ist noch wenig erforscht, jedoch sind gerade in neuester Zeit einige Arbeiten erschienen, deren Ergebnisse die Zugehörigkeit dieses Metalls zur V. Nebengruppe fragwürdig erscheinen lassen.

So zeigte sich unter Anwendung der radiochemischen Spurenmethode, daß Protaktinium(V) sich in verschiedener Hinsicht abweichend von dem „homologen" Tantal verhält und sich mehr den Elementen der IV. Nebengruppe (Zr) anschließt (*84*).

1. Neueste Arbeiten zeigten, daß sich Protaktinium(V)-Lösungen, im Gegensatz zu Tantal, durch Zinkamalgam zur 4-wertigen, mit Fluorid oder Hypophosphat fällbaren Stufe reduzieren lassen (*17*).

2. Ferner konnte in jüngster Zeit durch Reduktion von $PaCl_5$ mit Wasserstoff ein gelbgrünes, festes, flüchtiges *Tetrachlorid* $PaCl_4$ sowie ein schwarzes *Dioxyd* PaO_2 isoliert werden (*32*). Zwar bilden auch Vanadin und Niob Dioxyde, doch krystallisieren diese im Rutiltyp. Dagegen besitzt PaO_2, wie die anderen Aktinid- und Lanthaniddioxyde Fluoritstruktur. $PaCl_4$ ist isomorph mit den Tetrahalogeniden des Thoriums, Urans und Neptuniums (*32*). Die neuesten Ergebnisse aus der Chemie des Protaktiniums sprechen also für einen gewissen Aktinidcharakter dieses Metalls.

c) Thorium. Bis vor kurzem war Thorium ausschließlich in 4-wertiger Form bekannt und man hat an seiner Zugehörigkeit zur IV. Nebengruppe des Periodischen Systems nicht gezweifelt. Auch die Existenz der in neuester Zeit aufgefundenen niederen Halogenide des Thoriums vom Typ ThX_3 und ThX_2 spricht nicht gegen diese Auffassung, da auch Titan, Zirkonium und Hafnium analoge, tiefgefärbte, leicht oxydierbare Verbindungen bilden (*53*), (*54*). Zudem ist das ThJ_3 mit den Trijodiden der Seltenen Erden nicht isomorph (*13*). Immerhin zeigt auch hier eine nähere Betrachtung, daß die Chemie des Thoriums in einigen Punkten nicht unerheblich von der seiner Homologen Ti, Zr und Hf abweicht.

Schon Dichte und Schmelzpunkt des Thoriums deuten auf eine Sonderstellung dieses Metalls hin, wie Tabelle 9 zeigt.

Besonders auffällig sind die Abweichungen, die das Thorium bezüglich der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens seines Hydrids, Nitrids und Carbids zeigt.

1. Während Titan und Zirkonium metallartige luftbeständige Hydride bilden, deren maximaler Wasserstoffgehalt sich der Zusammensetzung MeH_2 nähert, bildet Thorium ein schwarzes luftempfindliches Hydrid der Zusammensetzung $ThH_{3,07}$ und verhält sich hier ähnlich den Lanthaniden La, Ce, Pr, die Hydride der annähernden Formel MeH_3 bilden.

2. Ti, Zr und Hf bilden metallisch glänzende, gut leitende Nitride MeN (Steinsalzgitter), die chemisch ziemlich restistent sind. Dagegen bildet Thorium ein salzartiges, gelbliches Nitrid Th_3N_4, das unter Ammoniakentwicklung leicht hydrolysierbar ist.

Tabelle 9. *Dichten und Schmelzpunkte von Ti, Zr, Hf, und Th.*

Metall	Dichte	Schmelzpunkt in °C
Ti	4,4	302,5
Zr	6,5	1860
Hf	13,3	2230
Th	11,7	1827

3. Besonders aufschlußreich ist ein Vergleich der Carbide von Ti, Zr, Hf einerseits und Thorium andererseits. Die drei erstgenannten Metalle bilden Einlagerungscarbide der allgemeinen Formel MeC, die eine erhebliche Homogenitätsbreite besitzen und metallartige, hochschmelzende, chemisch resistente Körper darstellen. Im Gegensatz dazu bildet Thorium ein mehr salzartiges Carbid ThC_2 mit acetylenidähnlicher Struktur. Dieses wird, wie die analogen Acetylenide der Lanthaniden und des Urans unter Entwicklung von Acetylen und Wasserstoff leicht hydrolysiert, wobei teilweise Hydrierung zu Olefinen und Paraffinen erfolgt.

4. In diesem Zusammenhang ist besonders auf das gemeinsame geologische Vorkommen von Thorium und Cer und auf die weitgehenden chemischen Analogien zwischen Thorium(IV) und Cer(IV) hinzuweisen, die wesentlich größer sind als die zwischen Thorium(IV) und Hafnium(IV). Bezüglich der Frage nach der Stellung des Thoriums im Periodischen System sei daran erinnert, daß man auch Cer solange in die IV. Nebengruppe eingereiht hat, bis die Entdeckung des Hafniums diese Auffassung revidierte.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der chemischen Eigenschaften der cisuranischen Elemente Uran, Protaktinium und Thorium läßt sich feststellen, daß beim Uran der Aktinidcharakter noch stark ausgeprägt ist, in Richtung Pa und Th jedoch mehr und mehr in den Hintergrund tritt, so daß das Thorium sich schon überwiegend wie ein Homologes der IV. Nebengruppe verhält und nur in einigen wenigen Verbindungen sich wie ein Aktinid benimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist möglicherweise darin zu suchen, daß beim Thorium der energetische Unterschied zwischen den $5f$- und $6d$-Niveaus noch gering ist, so daß ein leichter Elektronenübergang zwischen beiden möglich ist (Elektronen-

isomerie). Wahrscheinlicher ist jedoch, daß Thorium im atomaren Grundzustand noch kein 5*f*-Elektron besitzt und daß im darauffolgenden Protaktinium gleich zwei 5*f*-Elektronen eingebaut werden. Eine solche unregelmäßige Besetzung eines Niveaus ist ja auch bei den 3*d*-, 4*d*-, 4*f*- und 5*d*-Niveaus anderer Übergangselemente bekannt (107). Wie bereits erwähnt, ist das ThJ_3 mit den Trijodiden der Lanthaniden und Aktiniden *nicht* isomorph und die Thoriumtrihalogenide schließen sich auch in ihrem chemischen Verhalten *nicht* den Trihalogeniden der Aktiniden, sondern denen der Titangruppe an. Somit zeigt das 3-wertige Thorium keinerlei Aktinidcharakter, und man muß daraus schließen, daß im Ion Th^{3+} *kein* 5*f*-Elektron vorhanden ist, sondern daß dieses außerhalb der Radonkonfiguration ein 6*d*-Elektron besitzt. Es schließt sich somit den Ionen Ti^{3+}, Zr^{3+} bzw. Hf^{3+} an, die außerhalb der entsprechenden Edelgasschale die Konfigurationen 3*d*, 4*d* bzw. 5*d* aufweisen.

Trotzdem erscheint es berechtigt — *gleichgültig*, ob Thorium außerhalb der Radonschale die Konfiguration $5f\,6d\,7s^2$ oder $6d^2\,7s^2$ besitzt — dieses in die Aktinidengruppe einzureihen, da der Platz eines Eka-Hafniums im Periodischen System dem noch unbekannten Element 104 zukommen wird. Thorium ist auch dadurch als erstes Glied der Aktinidenfamilie charakterisiert, daß die Verbindungen des 4-wertigen Thoriums bezüglich Zusammensetzung, Krystallstruktur und anderer Eigenschaften sich als Prototyp für alle Verbindungen der darauffolgenden 4-wertigen Aktiniden erwiesen haben. Außerdem wird hiermit das Thorium als Homologes des Cers herausgestellt.

V. Physikalische Beweise für den Aktinidcharakter der Elemente 90—98.

Die Richtigkeit der Aktinidenkonzeption, die schon auf Grund der chemischen Befunde als gesichert gelten kann, wird auch durch eine Reihe physikalischer Untersuchungen bestens bestätigt. Diese erbrachten den sicheren Existenznachweis der 5*f*-Elektronen in den Aktiniden.

A. Absorptionsspektra der Aktiniden.

Schon beim Uran wurde auf die Bedeutung der Bandenstruktur der Absorptionsspektra für den Nachweis von *f*-Elektronen hingewiesen (s. S. 516). Die in neuester Zeit an gelösten und festen Verbindungen des 3-wertigen Urans, Neptuniums, Plutoniums und Curiums durchgeführten Messungen zeigten, daß die Absorptionsspektra dieser Ionen ebenfalls Bandenstruktur und eine überraschende Ähnlichkeit mit denen der 3-wertigen Lanthanidhomologen Neodym, Prometheum, Samarium, Europium und Gadolinium besitzen. Es erfolgt nämlich bei den Aktiniden eine zunehmende Vereinfachung der Bandenstruktur im sichtbaren

Teil in Richtung $U^{3+} \rightarrow Cm^{3+}$, die einer entsprechenden Erscheinung in Richtung $Nd^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ weitgehend analog ist (*107*). Zweifellos ist dieser Befund auf eine zunehmende Halbbesetzung des 4*f*- bzw. 5*f*-Niveaus in den Reihen $Nd^{3+} \rightarrow Pm^{3+} \rightarrow Sm^{3+} \rightarrow Eu^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ und $U^{3+} \rightarrow Np^{3+} \rightarrow Pu^{3+} \rightarrow Am^{3+} \rightarrow Cm^{3+}$ zurückzuführen. Übereinstimmend mit dem chemischen Verhalten zeigt sich also, daß Curium ein echtes Homologes des Gadoliniums ist und somit im Mittelpunkt der 14 Elemente umfassenden Aktinidengruppe steht.

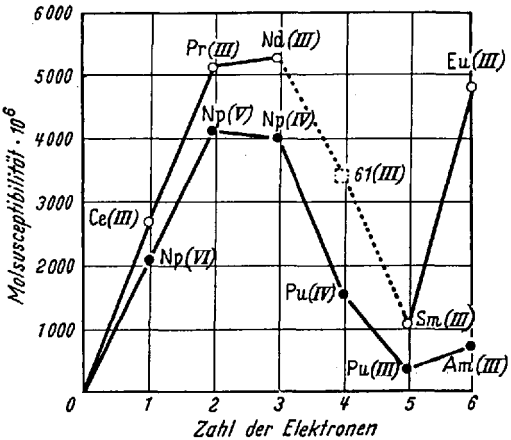


Abb. 1. Molare Susceptibilität einiger Aktinid-Ionen und Lanthanid(III)-Ionen. [Reproduktion aus J. Chem. Physics 18, 243 (1950).]

Auch die Absorptionsspektra von Np(IV), Np(V), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), Am(V) und Am(VI) zeigen Bandenstruktur im sichtbaren Teil und somit müssen auch in diesen Ionen wenigstens zwei 5*f*-Elektronen vorhanden sein.

B. Magnetische Momente der Aktiniden.

Schon vor längerer Zeit konnte gezeigt werden, daß die Verbindungen des Urans paramagnetisch sind (*30*), (*51*), (*83*). Nur das 6-wertige Uran, das Radonkonfiguration besitzt, zeigt einen schwachen, *temperaturunabhängigen* Paramagnetismus (*123*). Auf Grund neuer amerikanischer Messungen haben sich nun auch die Verbindungen des Neptuniums, Plutoniums und Americiums als paramagnetisch erwiesen (*66*). Eine quantitative Deutung der Suszeptibilitätswerte konnte zwar noch nicht gegeben werden, doch weisen die Befunde wenigstens qualitativ auf die Existenz von 5*f*-Elektronen hin, wobei für die einzelnen Ionen folgende 5*f*-Konfigurationen angenommen werden (*107*):

$Np(VI) = 5f$, $U(IV) = Np(V) = Pu(VI) = 5f^2$, $Np(IV) = 5f^3$, $Pu(IV) = 5f^4$, $Pu(III) = 5f^5$, $Am(III) = 5f^6$.

In Abb. 1 werden die molaren Suszeptibilitäten einiger Aktinid-Ionen mit denen von Lanthanid(III)-Ionen verglichen, die bezüglich der Zahl ihrer *f*-Elektronen mit ersteren isoelektronisch sind.

Es ergibt sich hieraus, daß die magnetischen Momente isoelektronischer Lanthanid- und Aktinid-Ionen zwar nicht identisch sind, daß aber der Gang der Suszeptibilitätswerte gleichlaufend ist. Damit sind auch die magnetochemischen Ergebnisse, wenigstens qualitativ,

in guter Übereinstimmung mit den elektronentheoretischen Forderungen der Aktinidentheorie.

C. Krystallographische Daten.

Schon vor längerer Zeit stellte V. M. GOLDSCHMIDT die Isomorphie zwischen ThO_2 und UO_2 fest und schloß aus dem im Vergleich zum Th^{4+}

Tabelle 10. *Ionenradien der Aktiniden und Lanthaniden in* Å.

Aktinidionen	Lanthanidionen	Thoridionen
$Ac^{3+} = 1{,}11$	$La^{3+} = 1{,}04$	$Th^{4+} = 0{,}95$
$Th^{3+} = (1{,}08)$	$Ce^{3+} = 1{,}02$	$Pa^{4+} = (0{,}91)$
$(Pa^{3+} = 1{,}06)$	$Pr^{3+} = 1{,}00$	$U^{4+} = 0{,}89$
$U^{3+} = 1{,}04$	$Nd^{3+} = 0{,}99$	$Np^{4+} = 0{,}88$
$Np^{3+} = 1{,}02$	$Pm^{3+} = (0{,}98)$	$Pu^{4+} = 0{,}86$
$Pu^{3+} = 1{,}01$	$Sm^{3+} = 0{,}97$	$Am^{4+} = 0{,}85$
$Am^{3+} = 1{,}00$	$Eu^{3+} = 0{,}97$	—

Eingeklammerte Werte wurden intrapoliert.

geringeren Ionenradius von U^{4+} auf die Existenz von 5*f*-Elektronen in 4-wertigem Uran (*43*). In neuerer Zeit zeigte ZACHARIASEN (*139*), daß außer diesen beiden Dioxyden auch die von Pa, Np, Pu und Am Fluoritgitter besitzen und miteinander isomorph sind. Darüber hinaus stellte

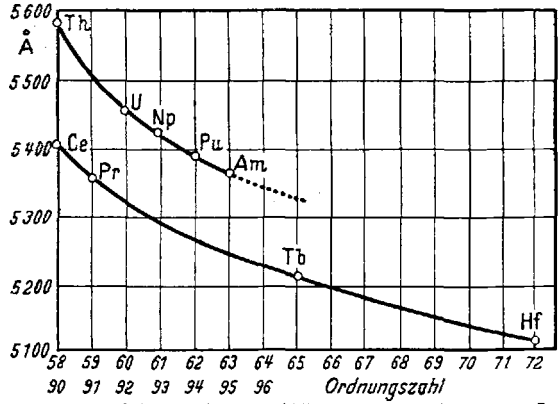


Abb. 2. Gitterkonstanten von Aktinid- und Lanthaniddioxyden. [Reproduktion aus J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1479 (1951).]

er auch Isomorphie innerhalb der Reihen ThF_4—UF_4—NpF_4—PuF_4, UF_3—NpF_3—PuF_3—AmF_3, sowie UCl_3—$NpCl_3$—$PuCl_3$—$AmCl_3$ fest. Die aus den röntgenographischen Daten dieser Verbindungen errechneten Ionenradien sind in Tabelle 10 zusammengefaßt und mit denen der Lanthanid(III)-Ionen verglichen (*139*).

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß innerhalb der Aktinidenreihe mit steigender Ordnungszahl eine progressive Verringerung der Ionenradien,

d.h. eine *Aktinidenkontraktion* erfolgt, die der Lanthanidenkontraktion völlig analog ist. Auch eine entsprechende *Thoridenkontraktion* (dritte Spalte der Tabelle) der 4-wertigen Aktinid-Ionen wurde beobachtet, eine analoge Protaktinidenkontraktion der Ionen PaO_2^+, UO_2^+, NpO_2^+, PuO_2^+ und AmO_2^+, sowie eine Uranidenkontraktion der Ionen UO_2^{2+}, NpO_2^{2+}, PuO_2^{2+} und AmO_2^{2+} ist zu erwarten.

Durch röntgenographische Untersuchungen der Dioxyde von Cer, Praseodym und Terbium konnte schließlich in neuester Zeit gezeigt werden (*44*), daß die Thoridenkontraktion der 4-wertigen Aktinid-Ionen ihr völliges Analogon in der *Ceridenkontraktion* der 4-wertigen Lanthanid-Ionen findet, wie Abb. 2 zeigt.

Bekanntlich ist die Lanthanidenkontraktion auf die fortschreitende Auffüllung des $4f$-Niveaus zurückzuführen. Der experimentelle Nachweis der Aktiniden- und Thoridenkontraktion ist daher ein *unmittelbarer Beweis* für eine entsprechende Auffüllung des $5f$-Niveaus oberhalb des Aktiniums.

D. Emissionsspektra (*113*), (*106*).

In neuerer Zeit wurden auch die Emissionsspektra von Thorium, Uran und Americium gemessen. Aus den Messungen am neutralen Uranatom und den gasförmigen Ionen U^+ und U^{2+} schließt man, daß im Grundzustand dem Uran oberhalb der Radonkonfiguration die Elektronenanordnung $5f^3\,6d\,7s^2$ zukommt. Somit wird die aus chemischen Befunden gezogene Schlußfolgerung bestätigt, wonach Uran das 3. Element der Aktinidenreihe ist. Auch das Emissionsspektrum des Americums, das bezüglich der Intensität der Linien weitgehende Analogie mit dem seines Homologen Europium aufweist, zeigt, daß dieses das 6. Element der Aktinidengruppe ist. Es ergibt sich für Americium oberhalb der Radonkonfiguration die Elektronenanordnung $5f^7\,7s^2$, womit gleichzeitig auch für das $5f$-Niveau die besondere Stabilität der halbbesetzten Schale physikalisch erhärtet ist.

Beobachtungen am Emissionsspektrum von gasförmigen Th^{2+}-Ionen erbrachten keinen sicheren Beweis für die Existenz eines $5f$-Elektrons, ließen jedoch erkennen, daß im neutralen Thoriumatom sich die Bindungsenergien des $5f$- und $6d$-Elektrons nur geringfügig voneinander unterscheiden. Somit kommen für das Thorium im Grundzustand die Elektronenanordnungen (außerhalb Radon) $6d^2\,7s^2$ bzw. $5f\,6d\,7s^2$ oder ein Resonanzzustand zwischen beiden in Betracht.

VI. Elektronenkonfiguration und Stellung der Aktiniden im Periodischen System.

Die zahlreichen chemischen und physikalischen Beweise für die Richtigkeit der Aktinidentheorie lassen auch die Frage nach den Elektronenkonfigurationen der schweren Atome mit einiger Sicherheit

beantworten. Tabelle 11 enthält eine Übersicht über die experimentell gesicherten bzw. mutmaßlichen Elektronenanordnungen der Elemente 89—96. Zum Vergleich sind auch die Konfigurationen der homologen Lanthaniden aufgeführt, die auf Grund neuester emissionsspektroskopischer Untersuchungen als gesichert gelten können.

Tabelle 11. *Elektronenkonfigurationen (oberhalb Radon bzw. Xenon) für gasförmige Atome der Aktiniden und Lanthaniden (107), (113).*

Element	Konfiguration	Element	Konfiguration
$_{89}$Ac	$6d\,7s^2$	$_{57}$La	$5d\,6s^2$
$_{90}$Th	$6d^2\,7s^2$ oder $5f\,6d\,7s^2$	$_{58}$Ce	$4f^2\,6s^2$
$_{91}$Pa	$5f^2\,6d\,7s^2$ oder $5f\,6d^2\,7s^2$	$_{59}$Pr	$4f^3\,6s^2$
$_{92}$U	$5f^3\,6d\,7s^2$	$_{60}$Nd	$4f^4\,6s^2$
$_{93}$Np	$5f^5\,7s^2$ oder $5f^4\,6d\,7s^2$	$_{61}$Pm	$4f^5\,6s^2$
$_{94}$Pu	$5f^6\,7s^2$ oder $5f^5\,6d\,7s^2$	$_{62}$Sm	$4f^6\,6s^2$
$_{95}$Am	$5f^7\,7s^2$	$_{63}$Eu	$4f^7\,6s^2$
$_{96}$Cm	$5f^7\,6d\,7s^2$	$_{64}$Gd	$4f^7\,5d\,6s^2$

Über die Elektronenanordnungen der Elemente Th, Pa, Np und Pu lassen sich noch keine sicheren Aussagen machen. Im Vergleich zu den $4f$-Elektronen der Lanthaniden sind die $5f$-Elektronen der Aktiniden wesentlich lockerer gebunden und durch die weiter außen liegenden Elektronen weniger abgeschirmt. Infolgedessen sind die energetischen Unterschiede zwischen dem $5f$- und $6d$-Niveau bei den ersten Gliedern der Aktinidreihe recht gering und es kann sicher ein leichter Elektronenübergang zwischen beiden erfolgen.

Aus den Elektronenkonfigurationen der Aktiniden sind auch die Wertigkeitsverhältnisse dieser Elemente verständlich, die in Tabelle 12 zusammenfassend nochmals dargestellt sind.

Tabelle 12.
Wertigkeiten der Aktinidelemente.

Ac	III
Th	[II], [III], **IV**
Pa	?, IV, **V**
U	III, IV, V, **VI**
Np	III, IV, **V**, VI
Pu	III, **IV**, V, VI
Am	II, **III**, IV, V, VI
Cm	**III**
Bk	**III, IV**
Cf	**III**, ?
⋮	

In die Tabelle 12 wurden außer den fettgedruckten Hauptwertigkeiten auch die weniger stabilen Oxydationszahlen aufgenommen. Die niederen Wertigkeiten des Thoriums sind eingeklammert, da es sich hier nicht um eigentliche Aktinid-Ionen handelt. Die nur in halbmetallischen Phasen auftretende formale Zweiwertigkeit von Neptunium und Plutonium ist nicht aufgeführt.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß bei den ersten 7 Elementen die Hauptwertigkeiten von +3 (bei Ac) auf +6 (bei U) ansteigen und dann wieder bis Curium auf +3 absinken. Die für eine Aktinidengruppe zu erwartende *dominierende* Dreiwertigkeit ist bei den ersten Aktiniden

Thorium und Protaktinium kaum zu beobachten und tritt erst von Uran ab in Erscheinung. Sie erfährt bis Curium eine zunehmende Stabilisierung, so daß bei diesem Element — entsprechend der Halbbesetzung $5f^7$ — ausschließlich Curium (III)-Verbindungen existieren. Bei den zweiten 7 Elementen der Aktinidengruppe scheint, nach den bisherigen Befunden an Berkelium und Californium, die Oxydationszahl $+3$ dominierend zu bleiben.

Der Grund für die Abweichung von der Oxydationszahl $+3$ in Richtung höherer Wertigkeitsstufen — im Gegensatz zur praktisch permanenten Dreiwertigkeit der Lanthaniden — ist darin zu suchen, daß die $5f$-Elektronen wesentlich lockerer gebunden sind als die $4f$-Elektronen. Infolgedessen können die Elemente Th, Pa, U durch Abgabe aller Valenzelektronen stabile Ionen mit Radonkonfiguration bilden. Dies ist bei den nachfolgenden Aktiniden Np, Pu, Am nicht mehr möglich, jedoch ist die Tendenz zur Radonkonfiguration in den höheren Oxydationsstufen noch angedeutet. Außerdem werden diese höheren Wertigkeiten durch Ausbildung von Oxykationen MeO_2^+ und MeO_2^{2+} stabilisiert. Grundsätzlich herrschen ähnliche Verhältnisse in der Lanthanidengruppe. Dort ist infolge der stärkeren Bindung der $4f$-Elektronen die Erreichung der Xenonkonfiguration jedoch nur dem 4-wertigen Cer möglich. Beim 4-wertigen Praseodym ist diese Tendenz nurmehr angedeutet (*73*), (*74*).

Der zunehmenden Stabilisierung der Dreiwertigkeit von Uran bis Curium und der ausschließlichen Dreiwertigkeit des letzteren kommt für die Aktinidentheorie besondere Bedeutung zu. Sie beweist einwandfrei, daß Curium der *Mittelpunkt* einer 14 Elemente umfassenden Aktinidengruppe ist, gleichgültig, ob Thorium und Protaktinium schon $5f$-Elektronen besitzen oder nicht.

Wäre übrigens die auch in neuester Zeit noch vertretene Auffassung einer Thoriden-, Protaktiniden- bzw. Uranidenreihe (*49*) richtig, so müßte eine zunehmende Stabilisierung der 4- bzw. 5- bzw. 6-wertigen Stufe in Richtung Th → Bk bzw. Pa → Cf bzw. U → Element 99 erfolgen, ganz im Gegensatz zum experimentellen Befund.

Nachdem auf Grund des chemischen und physikalischen Verhaltens der Elemente 90—98 an der Realität einer Aktinidengruppe nicht mehr zu zweifeln ist, erhebt sich nunmehr die Frage nach der zweckmäßigsten Einordnung dieser Elemente in das Periodische System.

In den vergangenen 5 Jahren sind zahlreiche diesbezügliche Vorschläge gemacht worden. Die nebenstehende erweiterte Form des langperiodigen Systems geht im wesentlichen auf einen Vorschlag von SEABORG zurück (*107*), der ausdrücklich auch andere Anordnungsmöglichkeiten für diskutierbar hält, denn „it is not suggested that this

particular form of the periodic table has any more merit than any of a number of others that place these elements in positions homologous to the rare-earth elements . . ."

Die hier gegebene Form des Periodischen Systems bringt besonders die für das Verständnis der Aktinidchemie wesentliche Analogie dieser Elemente zu den homologen Lanthaniden zum Ausdruck und läßt erkennen, daß das noch hypothetische Element 103 (Eka-Lutetium) das letzte Glied der Aktinidenreihe sein muß. Das chemische Verhalten von Thorium und Protaktinium ist auf Grund dieser Anordnung zwar nicht ohne weiteres verständlich, aber es wäre wenig sinnvoll, diese beiden Elemente oder gar das Uran auf ihren alten Plätzen unterhalb der entsprechenden 5*d*-Übergangselemente zu belassen, wenn man überhaupt an dem bisherigen Prinzip festhalten will, jedem Element im System nur *einen* Platz zuzuordnen.

An Hand der SEABORGschen Anordnung lassen sich einige Voraussagen bezüglich des chemischen Verhaltens noch unbekannter transcalifornischer Elemente machen. So ist zu erwarten, daß das Element 103 ein vollbesetztes 5*f*-Niveau besitzt ($5f^{14}$) und daher ein sehr stabiles 3-wertiges Ion bildet. Aus dem gleichen Grund ist für das Element 102 (Eka-Ytterbium) außer der 3-Wertigkeit, analog dem Ytterbium, das Auftreten 2-wertiger Ionen zu erwarten. Auch für die übrigen noch

Langperiodiges System der Elemente.

Periode I																		
	1 H																	2 He
II	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	(1 H)	9 F	10 Ne
III	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 Ar
IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br		36 Kr
V	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J		54 X
VI	55 Cs	56 Ba	57 La	58–71 Lanthaniden	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po		86 Rn
VII	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90–103 Aktiniden	—104—	—105—	—106—	—107—	—108—	—109—	—110—	—111—	—112—	—113—	—114—	—115—	—116—	—117—	—118—

Lanthaniden:	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktiniden:	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	El 99	El 100	—101—	—102—	—103—

fehlenden Aktiniden ist, infolge zunehmender Stabilisierung des $5f$-Niveaus mit fortschreitender Besetzung, eine dominierende 3-Wertigkeit wahrscheinlich.

Mit dem Element 104, das statt Thorium das *wahre* Eka-Hafnium ist, wird voraussichtlich die Auffüllung des $6d$-Niveaus fortgesetzt und weiterhin des $7p$-Niveaus begonnen. Übrigens wird Element 104, infolge der Aktinidenkontraktion, dem Hafnium ähnlicher sein als das Thorium, genau so wie Hafnium, infolge der Lanthanidenkontraktion, dem Zirkon mehr gleicht als das Cer(IV). Das nächste hypothetische Edel„gas", das Element 118 (Eka-Radon), beschließt wahrscheinlich die 4. Langperiode, da vermutlich die Auffüllung des $5g$-Niveaus in dieser Periode noch nicht erfolgt.

VII. Stabilität und Aufbaumöglichkeit höherer Transurane.

Zum Schluß dieser Betrachtungen über die Transurane soll noch kurz die Frage der Stabilität, d.h. der Aufbaumöglichkeit höherer, beständigerer Kerne gestreift werden.

Was den Zerfall höherer Kerne anbelangt, so ist grundsätzlich zwischen dem radioaktiven Kernabbau (α-, β-Zerfall bzw. K-Einfang) und der spontanen Kernspaltung zu unterscheiden. Der radioaktive Kernabbau der natürlich vorkommenden Elemente tritt bekanntlich beim Polonium erstmals in Erscheinung, die spontane Kernspaltung, d.h. eine Spaltung des Atomkerns ohne äußere Einwirkung, ist erst ab Thorium in minimalem Umfang zu beobachten. Die Halbwertszeiten der natürlichen radioaktiven Elemente weisen beim Uran 238 ein Maximum auf und nehmen, wie Tabelle 13 zeigt, auch bei den langlebigsten Transuranen mit fortschreitender Ordnungszahl ständig ab.

Tabelle 13. *Die langlebigsten Isotope der Transurane* (Stand 1950).

Isotop	Art des Zerfalls	Halbwertszeit
$_{92}$U 238	α	$4{,}56 \cdot 10^9$ a
$_{93}$Np 237	α	$2{,}25 \cdot 10^6$ a
$_{94}$Pu 239	α	$2{,}4 \cdot 10^4$ a
$_{95}$Am 241	α	475 a
$_{96}$Cm 242	α	150 d
$_{97}$Bk 243	K, α	4,6 h
$_{98}$Cf 244	α, K (?)	45 min

Auch die spontane Kernspaltung der in dieser Tabelle enthaltenen Isotope, die beim Th 232 und U 235 mit einer Halbwertszeit von $5 \cdot 10^{15} a$ bzw. $10^{14} a$ erfolgt, tritt nach einer aus dem Tröpfchenmodell abgeleiteten Faustregel (*37*) zunehmend in Erscheinung, bleibt aber weit hinter der radioaktiven Halbwertszeit zurück. Diese zunehmende Tendenz zum radioaktiven Zerfall und zur spontanen Kernspaltung scheint dem Aufbau von Transuranen höherer Ordnungszahl eine natürliche Grenze zu setzen.

Das Verhältnis von Kernneutronen zu Kernprotonen in den stabilen Elementen beträgt von Helium bis Calcium etwa 1:1. Von Calcium ab wird es mit steigender

Ordnungszahl immer größer, und steigt schließlich bei den stabilsten Isotopen der schwersten Kerne auf das annähernde Verhältnis 1,59:1 beim Uran 238 an. Dies entspricht einem Massenzuwachs von etwa 2,5 Atomgewichtseinheiten je Erhöhung der Ordnungszahl um 1.

Aus der Tabelle 13 ist ersichtlich, daß durch den Aufbau von Uran bis Californium mit der Erhöhung der Ordnungszahl um 6 ein Massenzuwachs von nur 6 Atomgewichtseinheiten erfolgt und somit das Verhältnis Kernneutronen zu Kernprotonen auf 1,46:1 bei Californium absinkt. Dieses im Vergleich zum Uran immer größer werdende *Neutronendefizit* der Transurane ist zweifellos die Ursache für deren rasch sinkende Stabilität.

Für die Frage nach der Existenzfähigkeit *stabilerer* Isotope der höchsten Transurane ist die Tatsache von Bedeutung, daß Bk 243 und wahrscheinlich auch Cf 244 *K*-Strahler sind, die erfahrungsgemäß innerhalb einer Reihe von Isotopen stets zu den leichtesten, neutronenärmsten und damit kurzlebigsten gehören. Da die maximale Stabilität oberhalb der Massenzahl 212 in Richtung auf den schwersten α-Strahler verschoben ist (*99*), wären stabilere Isotope der Transurane zu erwarten, wenn es gelänge, *schwerere* α-aktive Kerne aufzubauen. Dies kann nur dadurch geschehen, daß der Neutronengehalt dieser Isotope vergrößert wird.

Daraus ergibt sich, daß ein einigermaßen stabiles Californium-Isotop eine Massenzahl von etwa 250—253 besitzen müßte, die um etwa 12—15 ($6 \cdot 2{,}5$) Einheiten die des Uran 238 übertrifft. Hierdurch ist nicht nur eine Erhöhung der Halbwertszeit des α-Zerfalls, sondern nach der schon erwähnten Faustregel von FLÜGGE auch der der spontanen Kernspaltung zu erwarten.

Die Tatsache, daß beim Aufbau der Elemente 94—98 bisher nur Isotope mit großem Neutronendefizit erhalten wurden, liegt an der Art der hierzu verwendeten, in Kapitel I behandelten Kernreaktionen. Diese lassen sich grundsätzlich auf 3 Typen zurückführen.

1. Neutronen-β-Prozeß.

Ein Element A mit der Ordnungszahl z und der Massenzahl m wird mit Neutronen bestimmter Energie beschossen, wobei nach der Gleichung

$$ {}^{m}_{z}\mathrm{A} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{m+1}_{z}\mathrm{A} + \gamma \qquad (44\mathrm{a}) $$

ein um eine Atomgewichtseinheit schwereres Isotop, unter Neutroneneinfang und γ-Emission, gebildet wird. Dieses ist in diesem Falle nach der Gleichung

$$ {}^{m+1}_{z}\mathrm{A} \rightarrow {}^{m+1}_{z+1}\mathrm{B} + {}^{0}_{-1}e \qquad (44\mathrm{b}) $$

β-aktiv und geht in das nächsthöhere Element über. Aus den Gleichungen ist ersichtlich, daß bei dieser Art des Kernaufbaus Ordnungszahl- und Massenzuwachs nur 1 beträgt und somit der gebildete Kern ein Neutronendefizit besitzt.

2. (α, n)-Prozeß.

Bei diesem Verfahren wird das Element A mit α-Teilchen beschossen und durch Verwendung leistungsfähiger Cyclotrone die Reaktion

$$ {}^{m}_{z}\mathrm{A} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{m+3}_{z+2}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n \tag{45} $$

erzwungen, bei der im günstigsten Fall nur 1 Neutron emittiert wird. Die Erhöhung der Ordnungszahl beträgt dann 2, der Massenzuwachs maximal 3. Die so gebildeten Kerne besitzen immer noch ein Neutronendefizit, das natürlich noch größer werden kann, wenn es sich um eine $(\alpha, 2n)$- oder $(\alpha, 3n)$-Reaktion handelt.

Auch bei Verwendung von Deuteronen als Kerngeschosse gelingt es nicht, neutronenreichere Isotope zu erhalten, da nach den bisherigen Erfahrungen vorwiegend (d, n)-, $(d, 2n)$- bzw. $(d, 3n)$-Reaktionen stattfinden.

Es ist somit nicht zu erwarten, daß mit Hilfe der beiden bisher benutzten Kernaufbaureaktionen die Gewinnung weiterer Transurane möglich ist, die eine zur chemischen Identifizierung ausreichende Lebensdauer besitzen.

Inzwischen wurde jedoch eine weitere Methode entwickelt, die den Aufbau schwererer, stabilerer Transuranisotope gestattet.

3. Langdauernde Neutronenbestrahlung.

Diese besteht darin, daß man ein transuranisches Element einer permanenten, sich über Monate bzw. Jahre erstreckenden intensiven Bestrahlung mit Pile-Neutronen aussetzt. Hierbei findet, neben etwaiger Kernspaltung, sukzessiver Neutroneneinbau unter γ-Emission statt, wobei schrittweise schwerere Isotope gebildet werden:

$$ {}^{m}_{z}\mathrm{A}\,(n, \gamma)\,{}^{m+1}_{z}\mathrm{A}\,(n, \gamma)\,{}^{m+2}_{z}\mathrm{A} \ldots \tag{46} $$

Nach diesem Verfahren konnten schwerere Isotope von Plutonium (*40*) und Americium (*116*) gewonnen werden:

$$ {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}\,(n, \gamma)\,{}^{240}_{94}\mathrm{Pu}\,(n, \gamma)\,{}^{241}_{94}\mathrm{Pu}\,(n, \gamma)\,{}^{242}_{94}\mathrm{Pu}\,, \tag{47} $$

$$ {}^{241}_{95}\mathrm{Am}\,(n, \gamma)\,{}^{242}_{95}\mathrm{Am}\,(n, \gamma)\,{}^{243}_{95}\mathrm{Am}\,. \tag{48} $$

Ein solcher Kernaufbau ist natürlich nur dann möglich, wenn die Lebensdauer der einzelnen Zwischenglieder groß genug ist, verglichen mit der Dauer der Bestrahlung. Die Menge der gebildeten Isotope sinkt jedoch mit steigender Massenzahl, da jedes Isotop aus dem vorangegangenen nur zu einem kleinen Bruchteil gebildet wird.

In gewissen Fällen kann der Neutroneneinbau so lange fortgesetzt werden, bis man zu einem β-aktiven Kern gelangt, der nun ein schwereres Isotop des nächsthöheren Elements liefert. So ist das im Verlauf der

Gl. (47) gebildete Plutonium 241 β-aktiv und führt in Milligramm-Mengen zum Americium 241 [Gl. (6) und (4b)].

Ähnliche Verhältnisse liegen beim Aufbau der Americium-Isotope [Gl. (48)] vor. Hierbei fällt Am 242 in zwei kernisomeren Formen an, von denen die eine kurzlebig β-aktiv ist und gemäß

$$\begin{array}{c} {}^{242}_{96}\mathrm{Cm}\,(n,\gamma)\,{}^{243}_{96}\mathrm{Cm} \\ \uparrow \beta\,(16h) \\ {}^{241}_{95}\mathrm{Am}\,(n,\gamma)\,{}^{242}_{95}\mathrm{Am}^{*} \end{array} \qquad (49)$$

das bekannte Curium 242 in Mikrogramm-Mengen liefert [Gl. (9a) und (9b)]. Aus diesem kann durch weitere (n,γ)-Reaktion Curium 243 erhalten werden (*103*). Das zweite kernisomere Americium 242 ist ein verhältnismäßig langlebiger α-Strahler, der nach der Gleichung

$$\begin{array}{ccc} & & {}^{244}_{96}\mathrm{Cm} \\ & & \uparrow \beta\,(25\ \mathrm{min}) \\ {}^{242}_{95}\mathrm{Am}\,(n,\gamma)\,{}^{243}_{95}\mathrm{Am}\,(n,\gamma)\,{}^{244}_{95}\mathrm{Am} & & \end{array} \qquad (50)$$

bis zum β-aktiven Americium 244 aufgebaut werden kann, das ein Curiumisotop der bisher höchsten Massenzahl 244 liefert (*103*).

Dieses Verfahren gestattet also nicht nur die Gewinnung höherer Isotopen des Ausgangselements, sondern auch der des nächsthöheren.

Eine Betrachtung der Halbwertszeiten dieser in jüngster Zeit dargestellten schwereren transuranischen Isotope läßt nun erkennen, inwieweit eine Erhöhung des Neutronengehalts die erwartete Verlängerung der Lebensdauer mit sich bringt. In Tabelle 14 sind die Halbwertszeiten schwerster Isotope von Plutonium, Americium und Curium zusammengestellt und mit denen der Tabelle 13 verglichen.

Tabelle 14. *Zerfall und Halbwertszeiten der schwersten Isotope von Pu, Am, Cm* (Stand November 1951).

Element	Massenzahl	Zerfall	Halbwertszeit
$_{94}$Pu	239	α	$2{,}4 \cdot 10^4$ a
	240	α	$6 \cdot 10^3$ a
	241	β, α	$\beta = 14$ a, $\alpha = 4 \cdot 10^5$ a
	242	α	$5 \cdot 10^5$ a
	243	β	5 h
$_{95}$Am	241	α	475 a
	242*	β	16 h
	242	α, β, K	$\alpha = 10^4$ a, $\beta = 10^2$ a
	243	α	10^4 a
	244	β	25 min
$_{96}$Cm	242	α	146 d
	243	α	100 a
	244	α	? a
	245	α	>500 a

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß mit steigendem Neutronengehalt der Kerne α-Strahler auftreten, deren Lebensdauer um Zehnerpotenzen größer ist als diejenige der in Tabelle 13 aufgeführten Isotope. Aus Analogieschlüssen und auf Grund theoretischer Überlegungen (*99*) läßt sich voraussagen, daß außer den Isotopen der Tabelle 14 noch langlebigere α-aktive existenzfähig sein müssen und somit das Stabilitätsmaximum dieser Elemente noch nicht erreicht ist.

Transuranaufbau mittels schwererer Kerne.

Alle bisher zu Kernumwandlungen benutzten Methoden verwendeten Kerngeschosse niedrigster Massenzahlen (^1_0n, ^1_1H, ^2_1H, ^4_2He). Diese führen naturgemäß nur zu Nachbarelementen, die sich vom Ausgangselement bezüglich der Ordnungszahl um ± 1, höchstens ± 2 unterscheiden. Von der Überlegung ausgehend, daß man bei Verwendung von Kerngeschossen höherer Ladungszahl gleich zu Elementen wesentlich höherer Ordnungszahlen gelangen muß, versuchte man in neuester Zeit die Kerne der Elemente der ersten Achterperiode als Kerngeschosse zu verwenden. Solche Atome wie $^{10}_5B$, $^{11}_5B$, $^{12}_6C$, $^{13}_6C$, $^{14}_7N$, $^{16}_8O$, $^{17}_8O$, $^{18}_8O$, $^{19}_9F$ können im Entladungsrohr ihrer gesamten Elektronenhülle beraubt und als „nackte", *völlig ionisierte* Kerne im Cyclotron auf sehr hohe kinetische Energie beschleunigt werden. Mit einem nach diesem Verfahren gewonnenen energiereichen Strahl von 6fach geladenen $^{12}_6C^{+6}$-Ionen, d.h. Kohlenstoffkernen, wurden die Reinelemente Aluminium und Gold beschossen, wobei die folgenden Kernreaktionen eintraten (*92*):

$$^{27}_{13}Al + {}^{12}_6C \rightarrow {}^{34}_{17}Cl + {}^4_2He + {}^1_0n\,, \tag{51}$$

$$^{197}_{79}Au + {}^{12}_6C \rightarrow {}^{205}_{85}At + 4\,{}^1_0n\,. \tag{52}$$

Bei diesen beiden Kernumwandlungen ist also gleich ein Aufbau von 4 bzw. 6 Ordnungszahlen erfolgt.

Damit ist es erstmalig gelungen zwei schwerere Kerne unmittelbar zur Reaktion zu bringen und unter Umgehung jeglicher Zwischenelemente sofort zu wesentlich höheren Elementen zu gelangen.

Dieses Verfahren, das auch in Zukunft erfolgversprechend erscheint, wurde in jüngster Zeit auch zur Gewinnung von Transuranen verwendet.

Nach Bestrahlung von natürlichem Uran mit ^{12}C-Kernen wurden nach den Gleichungen

$$^{238}_{92}U\,(^{12}_6C, 6n)\,^{244}_{98}Cf\,, \tag{53}$$

$$^{238}_{92}U\,(^{12}_6C, 4n)\,^{246}_{98}Cf \tag{54}$$

zwei Californiumisotope, das bereits bekannte Cf 244 und ein neues Cf 246 gebildet, wobei das letztere erwartungsgemäß eine höhere Halbwertszeit von etwa 35 Std (gegenüber 45 min für Cf 244) besitzt (*41*).

Bereits dieser erste Versuch, höhere Kerngeschosse zum Aufbau von Transuranen zu verwenden, erwies sich also als recht erfolgreich, da hierbei die größtmögliche Erhöhung der Ordnungszahl (um 6) erfolgte und außerdem ein stabileres Californiumisotop mit geringerem Neutronendefizit resultierte. Es ist zu vermuten, daß die kürzlich bekanntgegebenen Elemente 99 und 100, ausgehend von Neptunium bzw. Plutonium auf diese Weise ebenfalls zugänglich sind.

Möglicherweise eröffnet dieses neuartige Verfahren, das sich grundsätzlich auch höherer Kerngeschosse als $^{12}_{6}C$ bedienen kann, einen Weg zur Gewinnung weiterer transcalifornischer Elemente, die stabil genug sind, um dem Naturforscher als Grundlage neuer Erkenntnisse dienen zu können.

VIII. Nachtrag.

Auf dem 12. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in New York (September 1951) wurde über die Darstellung eines neuen Berkeliumisotops Bk 245 berichtet[1], das durch α- oder Deuteronenbeschuß von Cm 242, Cm 243 bzw. Cm 244 gebildet wird. Hierbei entsteht auch das schon erwähnte Cf 246. Gegenüber dem kurzlebigen Bk 243 (Halbwertszeit = 4,6 Std), zeigt Bk 245 die auf Grund verringerten Neutronendefizits zu erwartende Erhöhung der Halbwertszeit auf 5 Tage. Bk 245 ist ein K-Strahler und somit die Muttersubstanz von Cm 245. Zu 0,1% ist es außerdem α-aktiv ($T/2 = 15$ a). Das Tochterelement Cm 245 (α-Strahler) soll eine Halbwertszeit von mindestens 500 a besitzen[2].

Literatur.

Ein großer Teil der zitierten Arbeiten ist dem 2bändigen Werk „The Transuranium Elements" von G. T. Seaborg, J. J. Katz und W. M. Manning (National nuclear energy series, Division IV, Volume 14B) entnommen, für das im folgenden die Abkürzung „Tr. El." verwendet wird. Diese bei McGraw-Hill Book Company Inc. (New-York 1949) erschienene Sammlung von Forschungsberichten wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. W. Hieber zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

1. Abraham, B. M., N. R. Davidson and E. F. Westrum: Preparation and properties of some Plutonium sulfides and oxysulfides. Tr. El. S. 814.
2. — B. B. Brody, N. R. Davidson, F. Hageman, J. Karle, J. J. Katz and M. J. Wolf: Preparation and properties of Plutonium chlorides and oxychlorides. Tr. El. S. 740.
3. Allendörfer, A.: Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Uran. Z. Naturforschg. **5a**, 239 (1950).

[1] Chem. Eng. News, **29**, 3965 (1951).

[2] Hulet, E. K., S. G. Thompson, A. Ghiorso u. K. Street jr.: New isotopes of Berkelium and Californium. Phys. Rev. **84**, 366 (1951).

4. ANDERSON, H. H.: Cesium, Rubidium and Ammonium Plutonium(III) sulfate hydrates. Tr. El. S. 806.
5. — Potassium Plutonium(III) sulfates. Tr. El. S. 810.
6. — Some Plutonium fluorides and iodates. Tr. El. S. 825.
7. — Plutonium ferricyanides and ferrocyanides. Tr. El. S. 801.
8. — Alkali Plutonium(IV) nitrates. Tr. El. S. 964.
9. — Plutonium(IV) sulfate tetrahydrate and basic sulfate. Tr. El. S. 796.
10. — Alkali Plutonium(IV) sulfates. Tr. El. S. 724.
11. — Dicesium Plutonium(IV) hexachloride and related compounds. Tr. El. S. 793.
12. — Alkali Plutonium fluorides. Tr. El. S. 775.
13. ANDERSON, J. S., and R. W. M. D'EYE: The lower valency states of Thorium. J. Chem. Soc. (London), Suppl. Iss. No. 2, **1949**, 244.
14. ASPREY, L. B., S. E. STEPHANOU and R. A. PENNEMAN: A new valence state of Americium, Am(VI). J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1425 (1950).
15. BOHR, N.: The structure of the atom. Nature (Lond.) **112**, 29 (1923).
16. — Theory of spectra and atomic constitution, 2. Aufl., S. 112. London: Cambridge University press.
17. BROUISSIÈRE, G., and M. HAÏSSINSKY: A new valency of Protactinium. J. Chem. Soc. (London), Suppl. Iss. No. 2, **1949**, 256.
18. BREWER, L., L. BROMLEY, P. W. GILLES and N. L. LOFGREN: The halides of Neptunium. Tr. El. S. 1111.
19. — — — — The thermodynamic properties and equilibria at high temperatures of the compounds of Plutonium. Tr. El. S. 740.
20. CONNICK, R. E.: The mechanism of disproportionation of Plutonium(V). Tr. El. S. 268.
21. —, and W. H. MCVEY: The peroxy complexes of Plutonium(IV). Tr. El. S. 445.
22. — — Hydrogen reduction of Plutonium(IV) to Plutonium(III) in aqueous solution. Tr. El. S. 142.
23. — — Note on the oxidation of Plutonium(III) by nitrate ion. Tr. El. S. 172.
24. — — and G. H. SHELINE: The tripositive oxidation state of Plutonium. Tr. El. S. 175.
25. — — — Note on the stability of Plutonium(IV) in alkaline solution. Tr. El. S. 335.
26. — — — Note on the stability of Plutonium (VI) in alkaline solution. Tr. El. S. 345.
27. — M. KASHA, W. H. MCVEY and G. E. SHELINE: Spectrophotometric studies of Plutonium in aqueous solution. Tr. El. S. 559.
28. CUNNINGHAM, B. B.: The first isolation of Americium in the form of pure compounds; microgram-scale observations on the chemistry of Americium. Tr. El. S. 1363.
29. DAVIDSON, N. R., F. HAGEMAN, E. K. HYDE, J. J. KATZ and J. SHEFT: The preparation and properties of Plutonium tribromide and oxybromide. Tr. El. S. 759.
30. DAWSON, J. K.: Magnetochemistry of the heaviest elements. Part III. The halides of ter- and quadrivalent Uranium. J. Chem. Soc. (London) **1951**, 429. — J. Chem. Phys. **18**, 239 (1950).
31. DIXON, I. S., and C. SMITH: Preparation and composition of Plutonium(IV) acetylacetonate. Tr. El. S. 855.
32. ELSON, R., S. FRIED, PH. SELLERS and W. H. ZACHARIASEN: The tetravalent and pentavalent states of Protactinium. J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5791 (1950).

33. Ephraim, F., und M. Mezener: Über das Absorptionsspektrum von Uranverbindungen. Helvet. chim. Acta **16**, 1257 (1933).
34. Fried, S.: The preparation of anhydrous Americium compounds. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 416 (1951).
35. —, and N. R. Davidson: The basic chemistry of Neptunium. J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3539 (1948).
36. — — Studies in the dry chemistry of Plutonium fluorides. Tr. El. S. 784.
37. Flügge, S.: Transurane. Ergebnisse der exakten Naturwiss. **22**, 1 (1949).
38. Gevantman, L. H., and K. A. Kraus: Hydrolytic behavior of Plutonium (VI). Note on the analysis of Barium polyplutonate. Tr. El. S. 602.
39. — — Chemistry of Plutonium (V). Stability and spectrophotometry. Tr. El. S. 500.
40. Ghiorso, A., R. A. James, L. O. Morgan and G. T. Seaborg: Preparation of Transplutonium isotopes by neutron irradiation. Phys. Rev. **78**, 472 (1950).
41. — S. G. Thompson, K. Street jr. and G. T. Seaborg: Californium isotopes from bombardment of Uranium with Carbon ions. Phys. Rev. **81**, 154 (1951).
42. Götte, H.: Eine Abscheidungsmethode für die bei der Uranspaltung auftretenden Seltenen Erden nach dem Verfahren von Szilard und Chalmers. Z. Naturforschg. **1**, 377 (1946).
43. Goldschmidt, V. M.: Travaux du congres jubilaire Mendeleev II, 387. 1937.
44. Gruen, D. M., W. C. Koehler and J. J. Katz: Higher oxides of the Lanthanide elements. Terbium dioxide. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1475 (1951).
45. Hageman, F., B. M. Abraham, N. R. Davidson, J. J. Katz and J. Sheft: Studies on the preparation and properties of Plutonium iodide and Plutonium oxyiodide. Tr. El. S. 957.
46. Hahn, O., u. F. Strassmann: Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle. Naturwiss. **27**, 11 (1939).
47. — — Nachweis der Entstehung aktiver Bariumisotope aus Uran und Thorium durch Neutronenbestrahlung; Nachweis weiterer aktiver Bruchstücke bei der Uranspaltung. Naturwiss. **27**, 89 (1939).
48. — L. Meitner u. F. Strassmann: Über die Transurane und ihr chemisches Verhalten. Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1374 (1937).
49. Haïssinsky, M.: The position of the cis — and transuranic elements in the periodic system: Uranides or Actinides? J. Chem. Soc. (London) Suppl. Iss. No. 2 **1949**, 241.
50. Hamaker, J. W., and C. W. Koch: A study of the peroxides of Plutonium. Tr. El. S. 666.
51. Haraldsen, H., u. R. Bakken: Die magnetischen Eigenschaften der Uranoxyde. Naturwiss. **28**, 127 (1940).
52. Harvey, B. G., H. G. Heal, A. G. Maddock and E. L. Rowley: The chemistry of Plutonium. J. Chem. Soc. (London) **1947**, 1010.
53. Hayek, E., und Th. Rehner: Thoriumtrijodid. Exper. **5**, 114 (1949).
54. — — u. A. Frank: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums. Mh. Chem. **82**, 575 (1951).
55. Heimbrecht, M. M., M. Zumbusch u. W. Biltz: Uranphosphide. Z. anorg. allg. Chem. **241**, 391 (1941).
56. Hieber, W.: Metallcarbonyle. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946. Fiat Rev. of German Science **25**, II, 131.
57. — u. Mitarb.: Nach früheren unveröffentlichten Versuchen.

58. HINDMAN, J. C.: Ionic species of Plutonium present in aqueous solutions of different acids. Tr. El. S. 370.
59. — Complex ions of Plutonium. The nitrate complex ions of Plutonium (IV). Tr. El. S. 388.
60. — Complex ions of Plutonium. The chloride complex ions of Plutonium (IV). Tr. El. S. 405.
61. — and D. P. AMES: Complex ions of Plutonium (III) in solution of various anions. Tr. El. S. 348.
62. — L. B. MAGNUSSON and T. J. LACHAPELLE: The oxidation states of Neptunium in aqueous solution. J. Amer. Chem. Soc. **71**, 687 (1949).
63. — — — Absorption spectrum studies of aqueous ions of Neptunium. Tr. El. S. 1039.
64. — K. A. KRAUS, J. J. HOWLAND jr. and B. B. CUNNINGHAM: Determination of the tripositive oxidation state of Plutonium and notes on the spectrophotometry of Plutonium and Uranium. Tr. El. S. 121.
65. HOPKINS jr., H. H.: The composition of Plutonium peroxide. Tr. El. S. 949.
66. HOWLAND, J. J., and M. CALVIN: Paramagnetic susceptibilities and electronic structures of aqueous cations of elements 92 to 95. J. Chem. Phys. **18**, 231 (1950).
67. HUIZENGA, I. R., and L. B. MAGNUSSON: Oxidationreduction reactions of Neptunium (IV) and -(V). J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3202 (1951).
68. KASHA, M.: Reactions between Plutonium ions in perchloric acid solutions: Rates mechanisms and equilibria. Tr. El. S. 295.
69. —, and G. E. SHELINE: Ionic equilibria and reaction kinetics of Plutonium ions in hydrochloric acid solutions. Tr. El. S. 180.
70. KATZ, J. J., and D. M. GRUEN: Higher oxides of the Actinide elements. The preparation of Np_3O_8. J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2106 (1949).
71. KENNEDY, J. W., G. T. SEABORG, E. SEGRÉ and A. C. WAHL: Fissionable isotope of a new element: 94^{231}. Phys. Rev. **70**, 555 (1946).
72. KING, E. L.: The solubility of Plutonium (IV) phosphates and the phosphate complexes of Plutonium (IV). Tr. El. S. 638.
73. KLEMM, W.: Eine Systematik der seltenen Erden begründet auf periodische Eigenschaftsänderungen ihrer Ionen. Z. anorg. allg. Chem. **184**, 345 (1929).
74. — Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. Z. anorg. allg. Chem. **187**, 29 (1930).
75. KRAUS, K. A.: Oxidation-reduction potentials of Plutonium couples as a function of pH. Tr. El. S. 241.
76. — Oxidation of Plutonium (IV) to Plutonium (VI) by nitric acid. Tr. El. S. 264.
77. —, and I. R. DAM: Hydrolytic behavior of Plutonium (V). Acid constant of Plutonyl ion. Tr. El. S. 478.
78. — — Hydrolytic behavior of Plutonium (III). Acid-base titrations of Plutonium (III). Tr. El. S. 466.
79. —, and G. E. MOORE: Chemistry of Plutonium (V). Potentials of the Plutonium (V)/(VI) couple. Ionic species of Plutonium (V) in acidic solutions. Tr. El. S. 550.
80. — — D. E. KOSHLAND and I. R. DAM: Unveröffentlicht.
81. — F. NELSON and G. L. JOHNSON: Chemistry of aqueous Uranium (V) solutions. I. Preparation and properties. Analogy between Uranium (V), Neptunium (V) and Plutonium (V). J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2510 (1949).

82. LaChapelle, T. J., L. B. Magnusson and J. C. Hindman: First preparation and solubilities of some Neptunium compounds in aqueous solutions. Tr. El. S. 1097.
83. Lawrence, R. W.: The magnetic susceptibilities of the ions of Uranium in aqueous solutions. J. Amer. Chem. Soc. **56**, 776 (1934).
84. Maddock, A. G., and G. L. Miles: A tracer study of the chemistry of Protactinium. J. Chem Soc. (London) Suppl. Iss. No. 2, **1949**, 248.
85. Magnusson, L. B., J. C. Hindman and T. J. LaChapelle: Chemistry of Neptunium(V). Formal oxidation potentials of Neptunium couples. Tr. El. S. 1059.
86. — — — Chemistry of Neptunium. Kinetics and mechanisms of aqueous oxidation-reduction reactions of Neptunium. Tr. El. S. 1134.
87. — T. J. LaChapelle and J. C. Hindman: Preparation and properties of Neptunium(III). Tr. El. S. 1050.
88. — — The first isolation of element 93 in pure compounds and determination of the half-life of $_{93}Np^{237}$. J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3534 (1948).
89. McLane, C. K.: Complex ions of Plutonium. The fluoride complex ions of Plutonium(IV). Tr. El. S. 414.
90. — J. S. Dixon and J. C. Hindman: Complex ions of Plutonium. Transference measurements. Tr. El. S. 358.
91. McMillan, E., and P. H. Abelson: The radioactive element 93. Phys. Rev. **57**, 1185 (1940).
92. Miller, J. F., J. G. Hamilton, T. M. Purnam, H. R. Haymond and G. B. Rossi: Acceleration of stripped C^{12} and C^{13} nuclei in the cyclotron. Phys. Rev. **80**, 486 (1950).
93. Mooney, R. L. C., and W. H. Zachariasen: Crystal structure studies of oxides of Plutonium. Tr. El. S. 1442.
94. Moore, G. E., and K. A. Kraus: Spectrophotometry of Plutonium(VI) in perchlorate solutions. Tr. El. S. 608.
95. Patton, R. L.: Note on the preparation of Plutonium(III) oxalate. Tr. El. S. 849.
96. — Preparation of some organic derivates of Plutonium. Tr. El. S. 851.
97. — Composition of Plutonium(IV) 8-hydroxyquinolate. Tr. El. S. 853.
98. Peppard, D. F., M. H. Studier, M. V. Gergel, G. W. Mason, J. C. Sullivan and J. F. Mech: Isolation of microgram quantities of naturally-occuring Plutonium and examination of its isotopic composition. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2529 (1951).
99. Perlman, I., A. Ghiorso and G. T. Seaborg: Systematics of alpha-radioactivity. Phys. Rev. **77**, 26 (1950).
100. Phipps, T. E., G. W. Sears, R. L. Seifert and O. C. Simpson: The vapor pressure of Plutonium halides. Tr. El. S. 682.
101. Rabideau, S. W., and I. F. Lemons: The potential of the Pu(III)—Pu(IV) couple and the equilibrium constants for some complex ions of Pu(IV). J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2895 (1951).
102. Reas, W. H.: Identification of Plutonium(IV) oxalate complexes in oxalic acid solutions. Tr. El. S. 423.
103. Reynolds, F. L., E. K. Hulet and K. Street jr.: Mass-spectrographic identification of Cm^{243} and Cm^{244}. Phys. Rev. **80**, 467 (1950).
104. Seaborg, G. T.: Transuranium elements. Chem. Engng. News **23**, 2190 (1945). — Science **104**, 379 (1946).
105. — Production of elements 95 and 96. Science **102**, 556 (1945).
106. — Electronic structure of the heaviest elements. Tr. El. S. 1492.

107. SEABORG, G. T., and A. C. WAHL: The chemical properties of elements 94 and 93. J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1128 (1948).
108. — R. A. JAMES and A. GHIORSO: The new element Curium (atomic number 96). Tr. El. S. 1554.
109. — — and L. O. MORGAN: The new element Americium (atomic number 95). Tr. El. S. 1525.
110. — E. M. MCMILLAN, I. W. KENNEDY and A. C. WAHL: A new element: radioactive element 94 from deuterons on Uranium. Phys. Rev. **69**, 366 (1946).
111. SJOBLOM, R., and J. C. HINDMAN: Spectrophotometry of Neptunium in perchloric acid solutions. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1744 (1951).
112. SPEDDING, F., A. S. NEWTON, J. C. WARF, O. JOHNSON, R. W. NATTORF, I. B. JOHNS and A. H. DAANE: Uranhydride. I. Preparation, composition and physical properties. Nucleonics **4**, 4 (1949).
113. STARKE, K.: Die Erweiterung des Periodischen Systems durch die Transurane. Naturwiss. **34**, 69 (1947).
114. STRASSMANN, F., u. O. HAHN: Über die Isolierung und einige Eigenschaften des Elements 93. Naturwiss. **30**, 256 (1942).
115. STREET jr., K., and G. T. SEABORG: The separation of Americium and Curium from the rare earth elements. J. Amer. chem. Soc. **72**, 2790 (1950).
116. —, A. GHIORSO and G. T. SEABORG: The isotopes of Americium. Phys. Rev. **79**, 530 (1950).
117. —, S. G. THOMPSON and G. T. SEABORG: Chemical properties of Californium. J. Amer. chem. Soc. **72**, 4832 (1950).
118. STROVER, B. I., I. G. CONWAY and B. B. CUNNINGHAM: The solution absorption spectrum of Americium. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 491 (1951).
119. THOMPSON, S. G., B. B. CUNNINGHAM and G. T. SEABORG: Chemical properties of Berkelium. J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2798 (1950).
120. — A. GHIORSO and G. T. SEABORG: The new element Berkelium (atomic number 97). Phys. Rev. **80**, 781 (1950).
121. — L. O. MORGAN, R. A. JAMES and I. PERLMAN: The tracer chemistry of Americium and Curium in aqueous solutions. Tr. El. S. 1339.
122. — K. STREET jr., A. GHIORSO and G. T. SEABORG: The new element Californium (atomic number 98). Phys. Rev. **80**, 790 (1950).
123. TILK, W., u. W. KLEMM: Über den Paramagnetismus von Verbindungen des sechswertigen Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans. Z. anorg. allg. Chem. **240**, 355 (1939).
124. WAHL, A. C., and G. T. SEABORG: Nuclear Properties of 93^{237}. Tr. El. S. 21.
125. WALLMANN, J. C., W. W. T. CRANE and B. B. CUNNINGHAM: The preparation and some properties of Curium metal. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 493 (1951).
126. WERNER, L. B., and I. PERLMAN: The pentavalent state of Americium. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 495 (1951).
127. — — The preparation and isolation of Curium. Tr. El. S. 1586.
128. WESTRUM jr., E. F.: The preparation and properties of Plutonium oxides. Tr. El. S. 936.
129. —, and LEROY EYRING: The melting point and the density of Neptunium metal. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3399 (1951).
130. — — The preparation and some properties of Americium metal. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3396 (1951).
131. —, and H. P. ROBINSON: The heat of formation of Plutonium trichloride. Tr. El. S. 914.

132. ZACHARIASEN, W. H.: The crystal structure of NpO_2 and NpO. Tr. El. S. 1489.
133. — X-ray diffraction studies of Plutonium and Neptunium; chemical identity and crystal structure. Tr. El. S. 1462.
134. — Crystal structure studies of chlorides, bromides and iodides of Plutonium and Neptunium. Tr. El. S. 1473.
135. — The crystal structure of sodium plutonyl and sodium neptunyl acetates. Tr. El. S. 1486.
136. — Crystal structure of sulfides of Plutonium and Neptunium. Tr. El. S. 1454.
137. — The crystal structure of Plutonium nitride and Plutonium carbide. Tr. El. S. 1448.
138. — Krystallchemische Untersuchungen an Elementen der 5f-Reihe. 12. Mitt. Neue Verbindungen von bekannten Strukturtypen. Acta Cryst. (London) **2**, 388 (1949).
139. — Crystal radii of the heavy elements. Phys. Rev. **73**, 1104 (1948).
140. ZUMBUSCH, M.: Über Strukturanalogie von Uran- und Thoriumphosphiden. Z. anorg. allg. Chem. **245**, 402 (1941).

(Abgeschlossen November 1951.)

Privatdozent Dr. R. NAST, (13b) München,
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 2, S. 538—608 (1952).

Chlorophyll.

Von

ARTHUR STOLL und ERWIN WIEDEMANN.

Mit 9 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 538
II. Das grüne Chromoproteid der assimilierenden Zelle, das Chloroplastin . 539
III. Die Chlorophylle a und b 549
A. Isolierung und Beschreibung, erste Umwandlungen 549
B. Erste Strukturfragen 556
C. Die Substituenten des Chlorophyllkerngerüsts 563
D. Die Kernstruktur der Chlorophylle 570
E. Neuere Arbeiten zur Chlorophyllsynthese 575
IV. Weitere Chlorophyllfarbstoffe 586
A. Purpurine und Chlorovioline 586
B. Protochlorophyll 587
C. Bacteriochlorophyll 588
D. Chlorophyllfarbstoffe noch unbekannter Konstitution 590
V. Schlußbemerkung 590
Literatur 591

I. Einleitung.

Die einzigartige Bedeutung des Chlorophylls, wie sie in der Photosynthese, der Kohlensäureassimilation grüner Pflanzenteile zur Geltung kommt, läßt es wünschenswert erscheinen, von Zeit zu Zeit über die neueren Ergebnisse der Forschungen über Chlorophyll zu berichten.

Die Konstitution des grünen Blattfarbstoffs ist heute bis in Einzelheiten aufgeklärt, und so wendet sich das Interesse mehr und mehr seinem natürlichen Zustande und seiner fundamentalen Mitwirkung bei der Photosynthese zu. Es darf heute als gesichert gelten, daß die grüne, assimilierende Pflanzenzelle das Chlorophyll zusammen mit den gelben Pigmenten Carotin und Xanthophyll in Form eines lichtstabilen, gegen den Sauerstoff und die Kohlensäure der Luft beständigen Chromoproteids enthält.

Die neueren Arbeiten über die Konstitution des Chlorophylls und die Versuche zu seiner Synthese, sowie die Studien über die natürliche Zustandsform des Blattfarbstoffs bilden den wesentlichen Inhalt dieses Referates, das sich an unsere Zusammenfassung von 1938 (*368*) anschließt und diese weiterführt, wobei aus ihr, sowie dem inzwischen von H. FISCHER und M. STRELL (*281*) publizierten zusammenfassenden Bericht über Chlorophyll die Befunde mit einbezogen werden, die für ein abgerundetes Bild notwendig erscheinen.

Der bedeutende Umfang des Gebietes verlangt eine Beschränkung auf wesentliche, durch das Experiment gesicherte Befunde; in bezug auf die Diskussion von Hypothesen muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. Ausblicke auf wichtige künftige Arbeiten, z. B. auf die Funktion des Chloroplastins im Assimilationsprozeß oder die möglichen Wege zur Synthese der Chlorophylle a und b können nur gestreift werden.

Von einem Bericht über die zahlreichen neueren Arbeiten auf dem Gebiet der Photosynthese konnten wir absehen, da in der Monographie von E. I. Rabinowitch, Bd. I und II, 1 (*98*), (*98a*) die Literatur über die Photosynthese bis 1949 referiert ist und der demnächst erscheinende Bd. II, 2 dieses Werkes über die Arbeiten der jüngsten Zeit berichten wird.

Wir haben versucht, die Literatur über Chlorophyll und dessen natürliche Zustandsform, soweit es sich um chemische oder vorwiegend chemische Arbeiten handelt, ab 1938 möglichst vollständig zu zitieren; das Literaturregister schließt damit an jenes unseres Übersichtsreferates von 1938 (*368*) an und führt dieses bis 1951 weiter.

Abb. 1. Flächenschnitt von einem Aspidistra elatior-Blatt. 1250× vergrößert. Etwa 2× nachvergrößert.

II. Das grüne Chromoproteid der assimilierenden Zelle, das Cloroplastin.

Betrachtet man einen Blattquerschnitt oder noch besser einen Blattflächenschnitt bei starker Vergrößerung, so erkennt man bei sehr vielen Pflanzen, wie E. Heitz (*26*), (*27*) dies zuerst und ausführlich beschrieben hat, eine sehr ausgeprägte Granulierung der Chloroplasten; diese selbst erweisen sich als farblose Scheiben, von denen sich das grüne Pigment in Form einzelner Pünktchen oder Kügelchen abhebt (vgl. Abb. 1). Diese Grana, die bei der elektronenoptischen Beobachtung (*22*), (*23*), (*46*) als Scheibchen erscheinen, stellen die eigentlichen Assimilationszentren dar. Sie lassen sich aus einer Reihe von Pflanzen, wie z. B. aus Blättern von Spinat (Spinacia oleracea), Bohnen (Vicia faba) usw. durch Vermahlen relativ leicht isolieren; bei anderen, wie Brennesseln (Urtica urens, Urtica dioica), Nachtschattengewächsen, Kompositen und manchen Liliengewächsen (Funkia ovala, Aspidistra elatior) werden sie schon beim Vermahlen der Blätter zerstört. Besonders aus Aspidistra elatior erhält man, wie W. N. Lubimenko (*34*), (*35*), (*36*) zuerst beobachtet und

beschrieben hat, durch Zufügen von Wasser zum Blattbrei relativ klare, schön grüne Lösungen. Extrahiert man hingegen das Pflanzenmaterial mit wäßrigem Alkohol oder Aceton nach R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (*425*), (*92*) oder mit Methanol oder halogenhaltigen Lösungsmitteln (Dichloräthylen usw.), so erhält man lipoidhaltige Extrakte der Blattfarbstoffe, während im allgemeinen die Granastruktur als Proteid- bzw. Proteinskelet zurückbleibt (*23*).

Das grüne Blatt zeigt im Spektroskop ein Bandenspektrum, das hauptsächlich auf seinem Gehalt an Pigmenten beruht. Die charakteristischen Lichtabsorptionen liegen zwischen:

I 690—660 . . . 645 mμ; II 630—620 mμ; III 600—580 mμ;
Endabsorption bei etwa 545 mμ; Intensitäten: I; II, III.

Die gleiche Lichtabsorption, nur klarer abgegrenzt, zeigen die Lösungen nach W. N. LUBIMENKO (*34*), (*35*), (*36*), während die Absorptionsspektren echter und kolloidaler Chlorophyllösungen besonders in bezug auf die Lage der Absorptionsbanden vom Blattspektrum deutlich abweichen (vgl. Abb. 2).

Auf den Unterschied zwischen dem Spektrum der Blätter und von Chlorophyllösungen hat wohl zuerst M. TSWETT (*88*) aufmerksam gemacht. R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (*92*) haben über diesen Befund hinaus auf weitere wichtige Unterschiede zwischen dem grünen Farbstoff in den Blättern einerseits und dem isolierten Chlorophyll andererseits hingewiesen, wobei an erster Stelle ein merklicher Unterschied in der Lichtresistenz aufgefallen war. Andauernde stärkste Bestrahlung mit Licht von mehr als Sonnenstärke vermochte das Grün der Blätter nicht zu verändern, während echt oder kolloidal gelöstes Chlorophyll schon durch diffuses Tageslicht relativ rasch zerstört wird. R. WILLSTÄTTER und A. STOLL schlossen daher auf Schutzvorrichtungen im Blatte und betonten die Notwendigkeit einer chemischen Untersuchung der farblosen Begleitstoffe des Chlorophylls. Die späteren Beobachtungen von W. N. LUBIMENKO mit einer grünen, wäßrigen Lösung aus vermahlenen Blättern von Aspidistra elatior führten in dieser Richtung weiter. Eine solche Lösung zeigt nicht nur das Spektrum des Blattes (vgl. Abb. 2), sondern auch dessen Lichtresistenz und wird im Gegensatz zu den Lösungen des isolierten Chlorophylls weder vom Sauerstoff, noch von der Kohlensäure der Luft angegriffen. W. N. LUBIMENKO nahm an, daß der grüne Farbstoff in den wäßrigen Lösungen wie im Blatte an Proteide gebunden sei und seine Resistenz diesem Umstande verdanke.

Die Vorstellung, daß das Chlorophyll im Blatte Bestandteil eines Proteidkomplexes sei, ist wohl zuerst von J. REINKE (*63*) ausgesprochen worden; sie findet sich in der Folge mehrfach in der Literatur und wurde

von L. M. G. Baas Becking (*4*) und A. Frey-Wyssling (*20*), (*21*) durch histologische und polarisationsoptische Untersuchungen gestützt.

Die Eigenschaft des natürlichen Blattgrüns als Energietransformator bei der Photosynthese ist von A. Stoll (*76*), (*77*) durch die Annahme erweitert worden, daß der natürliche Blattfarbstoff bei der Photosynthese

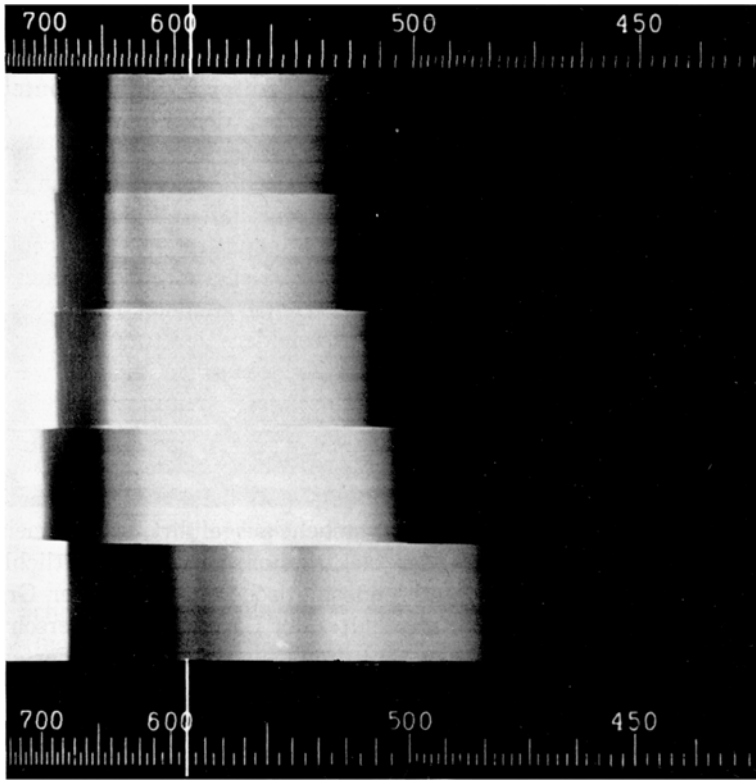


Abb. 2. Vergleich einiger Absorptionsspektren. *1* Aspidistra elatior, Blatt. *2* Aspidistra elatior, Rohlösung des Pigments in Wasser, nach W.N.Lubimenko. *3* Aspidistra elatior, Elektrophoretisch reine Lösung des Pigments nach Umfällung, Zentrifugierung bei etwa 15000 g und Dialyse. *4* Chlorophyll a+b (3:1), kolloidale Lösung in Wasser nach R.Willstätter und A.Stoll. *5* Chlorophyll a + b (3:1), echte Lösung in Äther.

einen *enzymatisch* wirksamen Faktor darstelle und als solcher einen den bekannten Enzymen analogen Aufbau aus prosthetischer Gruppe und kolloidem Träger zeige. Damit war die Vorstellung gegeben, daß das Pigment im Chloroplasten an ein Kolloid (Proteid) gebunden sei und dadurch sowohl stabilisiert werde, als auch seine hohe spezifische Wirksamkeit erlange. Ein derartiger Aufbau war damals bereits für eine Reihe von Enzymen bewiesen, so z.B. für die Katalase und das gelbe Atmungsferment, und konnte bald darauf generell für die Klasse der

in ihrer prosthetischen Gruppe dem Blattgrün nahestehenden Häminfermente oder *Hämoproteide* (*83*) sichergestellt werden. A. STOLL hat damals für das grüne Chloroplastenkolloid in Analogie zum Hämoglobin die Bezeichnung „*Chloroplastin*" vorgeschlagen.

Die Auffassung von A. STOLL war durch das unterschiedliche Verhalten des genuinen Blattgrüns und des isolierten Chlorophylls gut gestützt und konnte bald durch Untersuchungen von A. STOLL und E. WIEDEMANN (*78*), (*79*) bestätigt und erweitert werden. Von den Versuchen W. N. LUBIMENKOs ausgehend fanden diese Autoren, daß sich intensiv grüne Chloroplastinlösungen mit der Farbe, der Fluorescenz, dem Spektrum und der Lichtbeständigkeit des Blattes, sowie seiner Resistenz gegenüber Sauerstoff und Kohlensäure aus sehr vielen Pflanzen, auch grünen Algen, bereiten lassen. Diese Eigenschaften bleiben gewahrt, wenn die wäßrigen, zweckmäßigerweise gepufferten Lösungen bei niedriger Temperatur (etwa $+2°$) durch wiederholtes fraktioniertes Umfällen mit Ammoniumsulfat von anderen hochmolekularen Stoffen befreit und durch Zentrifugieren in Schwerefeldern von 10000 bis 20000 g von gröberen Teilchen, wahrscheinlich Agglomeraten, befreit werden. Solche Lösungen lassen sich durch Dialyse weiter reinigen und sind bei Anwesenheit kleiner Salzmengen im p_H-Bereich von 7 bis 9 in der Kälte stabil.

A. STOLL und E. WIEDEMANN (*78*), (*79*) haben mit derartigen Lösungen zahlreiche Elektrophoreseversuche ausgeführt. In den meisten Fällen gelang der Nachweis der elektrophoretischen Einheitlichkeit, nachdem anfänglich beobachtete endosmotische Störungen der Grenzflächen durch Erhöhung des Salzgehaltes der Lösungen zum Verschwinden gebracht waren. Alle bisher geprüften Chloroplastine wanderten im p_H-Bereich von 6 bis 8,5 relativ rasch anodisch; ihre apparente Beweglichkeit u in m/150 Phosphatpuffer vom p_H 7,0 betrug bei 4,0° im Mittel 12×10^{-5} $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec} \times \text{Volt}}\right)$. Entgegen abweichenden Angaben anderer Autoren (*13*), (*14*) erwies sich eine Bestimmung des isoelektrischen Punktes durch Wanderungsversuche als unmöglich, weil bei p_H-Werten unter 5,5 stets allmähliche Denaturierung beobachtet wurde.

Die Elektrophorese von Mischungen zweier an sich elektrophoretisch einheitlicher Chloroplastine hat ergeben, daß im allgemeinen identische Wanderung erfolgt, wenn die Chloroplastine aus Blättern derselben Pflanzenfamilie stammen, während dies in der Regel bei Mischelektrophoresen an sich einheitlicher Chloroplastine aus verschiedenen Pflanzenfamilien nicht der Fall ist. Dann bewies das Auftreten je zweier Grenzflächen die Nichtidentität dieser Chloroplastine. Wie bei den Hämoglobinen verschiedener Tierarten scheinen auch bei den Chloroplastinen von verschiedenen Pflanzenfamilien kleine Unterschiede in den Proteid-

komponenten aufzutreten, während in beiden Fällen die Identität der Farbstoffkomponenten als sicher zu gelten hat.

Neuere Elektrophoreseversuche unter Anwendung einer verfeinerten Elektrophoresetechnik zeigten allerdings, daß früher als einheitlich angesehene Lösungen von Chloroplastinen doch eine schwach ausgeprägte Gliederung in Schichten verschiedener Beweglichkeit aufweisen. Die Ursache dieser Erscheinung kann im Vorhandensein verschiedener Teilchengrößen erblickt werden, wie dies schon früher bei Sedimentationsversuchen in der Ultrazentrifuge bemerkt worden war.

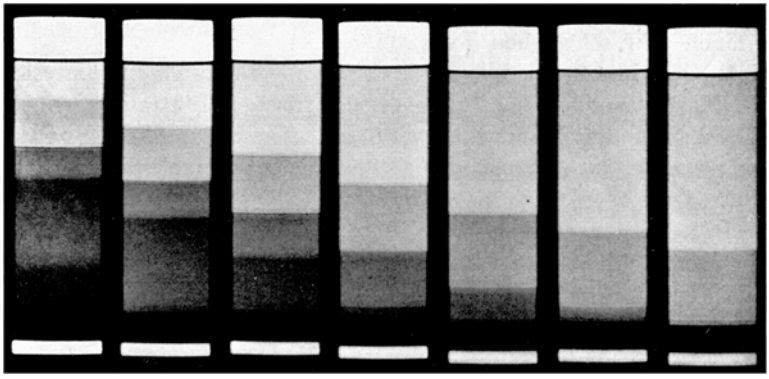


Abb. 3. Sedimentation der drei Hauptkomponenten eines Chloroplastinpräparates aus Aspidistra elatior. Milieu: m/150 Phosphat-Puffer vom p_H 7,4, $t=20°$. Lichtabsorptionsaufnahme.

Schon die ersten Versuche der Ultrazentrifugierung des Chloroplastins, ausgeführt 1939 im Laboratorium von THE SVEDBERG in Uppsala, hatten nämlich erkennen lassen, daß dieses Chromoproteid einige voneinander verschiedene Teilchengrößen, deren Gewichte hoch sind, aufweist. Scharfe Sedimentationsdiagramme wurden aber erst später (1945) erhalten, als auf eine Paraffinöldeckschicht in der Zentrifugenzelle verzichtet worden war (*81*). So weist das Sedimentationsdiagramm von Aspidistra elatior-Chloroplastin (vgl. Abb. 3) drei Hauptkomponenten auf, die drei verschiedenen Teilchengrößen entsprechen und deren Teilchengewichte zwischen einigen und mehreren Millionen liegen. Das Verhalten des Chloroplastins in der Ultrazentrifuge scheint in einer gewissen Parallele zu dem der Hämocyanine zu stehen, bei denen ähnliche Teilchengrößen beobachtet worden sind (*81*).

Das Auftreten verschiedener Teilchengrößen wird regelmäßig beobachtet; es scheint die Folge einer Agglomerationstendenz der Chloroplastinteilchen zu sein. Diese schwankt schon innerhalb der Arten einer Pflanzenfamilie und ändert sich von Familie zu Familie erheblich. Die Erwartung, Chloroplastinpräparate mit gleichen Eigenschaften aus

verschiedenen Pflanzenfamilien oder wenigstens aus Pflanzen der gleichen Familie zu erhalten, hat sich noch nicht erfüllt.

Bei einer gegebenen Konzentration und Temperatur erweist sich der Trübungsgrad der Chloroplastinlösungen als charakteristisch; er nimmt mit fallendem p_H-Wert zu. Ein Zusatz chemisch indifferenter Netzmittel, wie Natriumcholat [oder Natriumdodecylsulfat bei p_H-Werten über 8,5 (*72*)] setzt den Trübungsgrad mitunter erheblich herab, ohne indessen mit Sicherheit einen Übergang zur Monodispersität zu bewirken.

Die klarsten Lösungen, wie sie von Aspidistra elatior in schwach alkalischem Bereich bei Zusatz von Natriumcholat erhalten werden, erscheinen bei der Prüfung im Ultramikroskop optisch leer und zeigen nur einen sehr schwachen TYNDALL-Effekt.

Ein Kriterium für die Unversehrtheit von gereinigten und dialysierten Chloroplastinlösungen im Vergleich mit frischen Blattauszügen bildet das Verhalten der Lösungen gegenüber Äther bei der sog. Spaltungsprobe, womit die Analyse des Chloroplastins eingeleitet worden ist (*79*), (*368*):

Schüttelt man eine intakte Chloroplastinlösung mit Äther, so darf sich dieser nicht anfärben und es darf an der Grenzfläche der Flüssigkeiten keine Trübung auftreten.

Erst auf Zusatz größerer Salzmengen darf die „Spaltungsreaktion" des Chloroplastins eintreten, wobei die Bindungen seiner Bestandteile gelöst und die Farbstoffe zusammen mit Lipoiden von der Ätherschicht aufgenommen werden. In diese gehen über: die Blattpigmente *Chlorophyll a*, *Chlorophyll b*, *Carotin* und *Xanthophyll*, die stets in ihrem natürlichen Mengenverhältnis gefunden werden, sowie eine Lipoidfraktion komplizierter Zusammensetzung. Die *Proteidfraktion* bleibt zum Teil in der wäßrigen Phase gelöst, zum Teil flockt sie an der Grenzfläche aus (*79*), (*368*). Das Verhältnis der Fraktionen schwankt etwas bei verschiedenen Chloroplastinen; als Beispiel der Mengenverhältnisse seien in der nachfolgenden Tabelle 1 die Mittelwerte aus sieben Spaltungsanalysen von gereinigtem Aspidistra-Chloroplastin wiedergegeben.

Das in solchen Versuchen erhaltene Proteid ist mit „*Plastin*" bezeichnet worden. Sein gelöst gebliebener Anteil wandert im Elektrophoreseversuch als einheitliche Substanz.

Bei der chemischen Untersuchung erweist sich das Aspidistra-Plastin nach A. STOLL und A. RÜEGGER (*82*) als Glucoproteid, das 24% Glucosid enthält; das letztere kann zu einem Aglucon der Zusammensetzung $C_{26}H_{42}O_3$ (Fp. 186 bis 188°) abgebaut werden. Aus den Plastinen anderer Pflanzen ist kein Glucosid erhalten worden. Der Stickstoffgehalt des Aspidistra-Plastins beträgt 11%; durch Abspaltung des Glucosidanteils steigt er auf 14,5%. A. STOLL und A. RÜEGGER (*82*) haben ferner eine Aminosäurenanalyse des Aspidistra-Plastins nach Abspaltung des Gluco-

Tabelle 1. *Mittlere Zusammensetzung von Aspidistra-Chloroplastin.* [Nach A. STOLL, E. WIEDEMANN und A. RÜEGGER (*80*).]

Proteid:	unlöslich	48,7%	
	löslich	20,2%	68,9%[1]
Lipoide:	verseifbar	10,0%	
	unverseifbar	20,1%	30,1%[2]
Total			99,0%

sidrestes durchgeführt und dabei die in Tabelle 2 angeführten Werte erhalten. Entsprechende Bestimmungen an anderen Plastinen sind ebenfalls durchgeführt worden, doch ist ihre Sicherheit durch den Umstand stark beeinträchtigt, daß bei der Hydrolyse eine übermäßige Bildung von Huminsubstanzen (bis zu 20%) bisher nicht zu vermeiden war.

Tabelle 2. *Aminosäurenanalyse des glucosidfreien Aspidistra-Plastins.*

Gehalt an	Prozente	Bestimmungsmethode
Tryptophan	2,2	kolorimetrisch nach MCFARLANE und GUEST
Tyrosin	4,1	kolorimetrisch nach BERNHARDT
Histidin	1,2	kolorimetrisch nach EDLBACHER
Arginin	4,4	kolorimetrisch nach THOMAS, INGALLS und LUCK
Phenylalanin	4,1	kolorimetrisch nach KAPPELER-ADLER
Cystin (+ Cystein)	1,2	kolorimetrisch nach FOLIN-LUGG
Methionin	3,1	titrimetrisch nach BAERNSTEIN
Glutaminsäure	6,4	Isolierung
Asparaginsäure	2,7	Isolierung
Prolin	1,0	kolorimetrisch nach GUEST
Oxyprolin	fehlt	kolorimetrisch nach MCFARLANE und GUEST

Die farblosen Lipoidanteile des Chloroplastins haben sich als kompliziert zusammengesetztes Gemisch, dessen nähere Bestimmung noch aussteht, erwiesen.

Die Farbstoffkomponenten des Chloroplastins sind wiederholt und eingehend mit den auf übliche Weise gewonnenen Blattfarbstoffen verglichen worden und haben sich damit als identisch erwiesen.

Bald nach Bekanntgabe der ersten Ergebnisse von A. STOLL und E. WIEDEMANN (*79*), (*368*) hat E. L. SMITH (*67*), (*68*) über Versuche zur Isolierung eines grünen Chromoproteids aus Spinatblättern (Spinacia oleracea) berichtet. Er erhielt zunächst zwei mit „Phyllochlorin a" und

[1] Das Verhältnis von unlöslichem zu löslichem Proteidanteil hängt von den näheren Spaltungsbedingungen ab und kann erheblich schwanken; es können bis zu 80% des Proteids gelöst bleiben.

[2] Einschließlich der Farbstoffe, die sich wie folgt verteilen:

Farbstoffe:	Chlorophyll a + b	7,46%
	Carotin	0,40%
	Xanthophyll	0,17%
Total		8,03%

„Phyllochlorin b" [Benennung nach H. MESTRE (*49*)] bezeichnete Fraktionen mit Molekulargewichten von etwa 70000 (*69*), (*70*). Die Versuche von E. L. SMITH sind bald darauf von M. L. ANSON (*2*) als unzweckmäßig angestellt bezeichnet worden. E. L. SMITH gab daraufhin zu, daß seine Lösungen wahrscheinlich nicht einheitlich und nicht genuin gewesen sind, wozu die Anwendung unzweckmäßiger Netzmittel beigetragen haben mochte (*69*). Im Natriumdodecylsulfat fand E. L. SMITH (*71*) schließlich ein Netzmittel, bei dessen Anwendung relativ klare Lösungen erhalten werden konnten und die einheitliche Sedimentationsdiagramme ergaben. Die Sedimentationskonstante fiel indessen bis auf $2{,}6 \times 10^{-13}$ ab, so daß eine Aufspaltung in kleinere Teilchen nicht von der Hand zu weisen ist.

Gleichzeitig mit E. L. SMITH hat sich W. MENKE (*37*) bis (*48*) mit der Darstellung von Granasedimenten nach dem Vorgang von K. NOACK (*58*) befaßt, der bei der Wiederholung der Versuche von W. N. LUBIMENKO dunkelgrüne Sedimente und daneben nur wenig „kolloidal gelöstes Chlorophyll" beobachtet hatte. Die Bildung von Chloroplastin-*Lösungen* konnte W. MENKE anscheinend nicht beobachten, dagegen hat er, wie E. L. SMITH und später C. L. COMAR (*10*), seine Präparationen analysiert. Einen Vergleich der erhaltenen Werte bringt die nachfolgende Tabelle 3.

Tabelle 3. *Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Granapräparationen und von Chloroplastin.*

Bezeichnung:	Chloroplastensubstanz aus Spinacia oleracea		Phyllochlorin aus Spinacia oleracea	Chloroplastin aus Aspidistra elatior
Autoren:	W. MENKE	C. L. COMAR	E. L. SMITH	A. STOLL, E. WIEDEMANN und A. RÜEGGER
Proteide:	56,4%	53—61%	50%	68,9%
Lipoide:	31,9%	30—31%	nicht angegeben	30,1%
davon Chlorophyll:	6,4%	5—5,3%	8%	7,46%
Asche:	4,7%	3—9%	nicht angegeben	Spuren
Unbestimmter Rest:	7,1%	nicht angegeben	42%	1,0%

W. MENKE spricht die Vermutung aus, daß seine Chloroplastensubstanz mit etwa 15% Cytoplasmasubstanz verunreinigt sei. Die Befunde von W. MENKE sind später von W. STRAUS (*85*) überprüft worden. Die Resultate waren ähnlich, das mehrfach umgefällte Material wurde als Grana mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 μ beschrieben. Gegen die Arbeitsweise der zuletzt genannten Autoren kann der Einwand erhoben werden, daß ein schwach saures Milieu ungünstige Wirkungen ausgeübt haben mag.

E. TIMM (*86*) hat W. MENKEs Arbeit weitergeführt und unter anderen Aminosäurenanalysen der Chloroplastensubstanz aus Spinacia oleracea veröffentlicht. Die erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 4

Tabelle 4. *Vergleich der Aminosäurebestimmungen an Chloroplastensubstanz und Chloroplastin-Protein (Plastin).*

Bezeichnung:		Chloroplastensubstanz aus Spinacia oleracea	Plastin aus Aspidistra elatior
Autoren:		E. TIMM	A. STOLL und E. RÜEGGER
Gehalt an:	Tryptophan	2,1%	2,2%
	Tyrosin	2,6%	4,1%
	Histidin	3,6%	1,2%
	Arginin	14,4%	4,4%
	Phenylalanin	—	4,1%
	Cystin (+ Cystein)	1,6%	1,2%
	Methionin	—	3,1%
	Glutaminsäure	—	6,4%
	Asparaginsäure	—	2,7%
	Prolin	—	1,0%
	Oxyprolin	—	0,0%
	Lysin	4,7%	(8—10%)

den von A. STOLL und A. RÜEGGER an Aspidistra-Plastin gefundenen gegenübergestellt.

Mit der Darstellung von Granasedimenten hat sich ferner W. F. H. M. MOMMAERTS (*52*) beschäftigt. Er fand an seinen Präparaten das Verhältnis Protein:Chlorophyll = 20:1. Dieser Wert erscheint zu hoch und läßt vermuten, daß die Präparate noch erhebliche Mengen an Begleitproteinen enthielten.

Etwas später hat M. L. ANSON (*3*) anläßlich seiner Diskussion mit E. L. SMITH ebenfalls die Versuche von W. N. LUBIMENKO wiederholt und dessen Ergebnisse in gleicher Weise wie A. STOLL und E. WIEDEMANN an Extrakten von Aspidistra elatior, Funkia ovala, Phaseolus vulgaris und Vigna sinensis Endl. bestätigt. Aus Sedimentationsversuchen wurde geschlossen, daß die Teilchengröße des grünen Chromoproteids erheblich unter jener der Grana, aber noch über jener des Tabakmosaikvirus liege.

Die Bildung einer Chloroplastinlösung aus Gurkenblättern (Cucumis sativus) dürfte zuerst von W. C. PRICE und R. W. G. WYCKOFF (*61*) beobachtet worden sein; diese Autoren fanden für ihr grünes Chromoproteid eine Sedimentationskonstante von $S_{20°} = 77 \times 10^{-13}$, welcher Wert den von A. STOLL und E. WIEDEMANN beobachteten Werten entspricht.

Schon die ersten Versuche von A. STOLL und E. WIEDEMANN (*79*) hatten, wie oben erwähnt, ergeben, daß Chloroplastinlösungen aus einer großen Zahl von Pflanzen bereitet werden können. Einen Beitrag hierzu erbrachten R. KUHN und H. J. BIELIG (*32*) mit der Darstellung einer Chloroplastinlösung aus Hortensienblättern (Hydrangea hortensis).

Mit einer vergleichenden Untersuchung der Chloroplastine aus Aspidistra elatior und Phaseolus vulgaris haben sich M. FISHMAN und

L. S. MOYER (*13*), (*14*) beschäftigt. Sie fanden die beiden Chloroplastine in Bestätigung früherer Angaben als verschieden hinsichtlich ihrer Fällbarkeit mit Neutralsalzen und ihrer p_H-Beweglichkeitskurve. Auch die Unbeständigkeit der Lösungen bei tiefen p_H-Werten wurde bestätigt, weshalb die isoelektrischen Punkte nur extrapoliert zu 3,9 für Aspidistra-Chloroplastin, bzw. 4,7 für Phaseolus-Chloroplastin angegeben werden konnten.

Im Gegensatz hierzu bestimmte P. ROWINSKI (*65*) den isoelektrischen Punkt des Aspidistra-Chloroplastins direkt durch Elektrotitration zu $p_H = 2$. Der nach derselben Methode bestimmte isoelektrische Punkt des Plastins wird mit $p_H = 5{,}6$ angegeben. Derselbe Autor fand den Stickstoffgehalt des Plastins zu 15,9%. Dieser wahrscheinlich etwas zu hohe Wert läßt vermuten, daß das Plastin nicht ganz unversehrt zur Analyse gelangte.

Der Befund der Bildung von Chloroplastinlösungen aus Grünalgen [A. STOLL und E. WIEDEMANN (*368*)] ist von E. KATZ und E. C. WASSINK (*29*), sowie von C. S. FRENCH (*15*) bis (*19*) bestätigt und erweitert worden. E. KATZ und E. C. WASSINK stellten aus Grün- und Blaualgen, sowie aus Purpurbakterien Chloroplastinlösungen her und beschrieben für sie ein in allen Fällen mit dem Ausgangsmaterial identisches Absorptionsspektrum. Der isoelektrische Punkt des Chlorella-Chloroplastins wurde zu $p_H = 3{,}7$ bestimmt, wobei wahrscheinlich außer acht gelassen wurde, daß sich die Chloroplastine bei p_H-Werten unter 6 bald zersetzen.

Die früheren Beobachtungen von W. N. LUBIMENKO, wie jene von R. WURMSER, R. LÉVY und G. TESSIER (*91*) über die Bildung wäßriger Lösungen der Chromoproteide aus Purpurbakterien sind ferner von C. S. FRENCH (*15*) bis (*19*) erweitert worden. Die spektroskopische Übereinstimmung der Extrakte mit dem Ausgangsmaterial wurde bestätigt; im Verhalten der Lösungen war eine weitgehende Analogie zum Verhalten der Lösungen von Chloroplastin aus Blättern und aus Grünalgen festzustellen. C. S. FRENCH hat für das Chromoproteid aus Purpurbakterien die Bezeichnung „*Photosythin*" vorgeschlagen und angeregt, diese Bezeichnung auf alle pflanzlichen Chromoproteide dieser Art zu übertragen, da sie universeller sei als die Bezeichnung „*Chloroplastin*", die uns indessen für das grüne Chromoproteid zweckmäßiger erscheint, weil sie unpräjudiziell Auskunft gibt über seine Herkunft aus Chloroplasten.

Die in der Literatur immer wieder auftauchende Diskrepanz in der Betrachtung der Chloroplastinlösungen als Granasuspension einerseits oder als kolloide Lösung des Chloroplastenpigments andererseits ist bei der Kleinheit der Grana (Durchmesser im Mittel 0,5 μ) und ihres durch den Lipoidgehalt bedingten niedrigen spezifischen Gewichtes verständlich. Die neueren Arbeiten bestätigen jedoch die Existenz kolloider Lösungen. Ist eine solche Lösung bei 20000 g nicht zu sedimentieren

und bei nur schwachem TYNDALL-Effekt unter dem Ultramikroskop optisch leer, dann kann es sich doch wohl nur um eine kolloidale Lösung handeln. Eine solche Lösung konnten C. S. FRENCH, A. S. HOLT, R. D. POWELL und M. L. ANSON (*19*) auch aus isolierten Chloroplasten durch Ultraschallbehandlung herstellen.

Trotz aller positiven Befunde wird die Existenz von Chloroplastinen gelegentlich noch angezweifelt. So teilen S. GRANICK und K. R. PORTER (*23*) mit E. I. RABINOWITCH (*98*) die Meinung „if chlorophyll is concentrated in the grana, a chlorophyll-protein complex is not possible because of the relatively low protein concentration of the grana". Diese Auffassung, hergeleitet von elektronenoptischen Beobachtungen, steht indessen im Widerspruch mit den oben wiedergegebenen Analysenzahlen von gereinigten Chloroplastinpräparaten.

Wir wollen nicht verhehlen, daß das Studium des Chloroplastins besonders am Anfang erhebliche Schwierigkeiten bereitet hat, womit eine gewisse Divergenz der ersten Ergebnisse verschiedener Autoren erklärlich wird. Die Arbeiten der letzten fünf Jahre zeigen indessen eine weitgehende Übereinstimmung der Befunde und es darf erwartet werden, daß die weitere Untersuchung, vor allem die Vervollständigung der Analyse dieses sehr komplizierten Chromoproteids die heute noch bestehenden Unsicherheiten beseitigen wird.

III. Die Chlorophylle a und b.

A. Isolierung und Beschreibung, erste Umwandlungen.

Der Zerfall des Chloroplastins, wie er schon unter milden Bedingungen, z. B. bei der Spaltungsreaktion (vgl. S. 544) oder beim Trocknen frischer Blätter stattfindet, trennt immer auch die Chlorophylle a und b vom Protein. Sie werden dann von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Äther, von halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie Di- und Trichloräthylen, sowie von Methanol, Äthanol und Aceton leicht aufgenommen, zusammen mit Lipoiden und anderen Begleitstoffen. Die Anwesenheit dieser Begleitstoffe hat die Isolierung der Chlorophylle lange erschwert, bis R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (*425*) beobachteten, daß ein mäßiger Wasserzusatz zu den letztgenannten Lösungsmitteln reinere Extrakte liefert. Damit war eine relativ einfache Methode zur Gewinnung der reinen Chlorophylle gefunden worden.

Bei diesem Verfahren wird eine relativ dünne Schicht von mittelfeinem Mehl aus schonend getrockneten Blättern mit 90%igem Äthanol oder 85%igem Aceton auf der Nutsche rasch ausgezogen und so ein an Ballaststoffen verhältnismäßig armer Extrakt erhalten, aus dem die Chlorophyllkomponenten a und b nach R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (*417*) über eine Verteilung zwischen wäßrigem Methanol und Petroläther

isoliert werden können. Wie A. WINTERSTEIN und G. STEIN (*429*), sowie A. STOLL und E. WIEDEMANN (*363*) gezeigt haben, läßt sich die letztere, langwierigste Stufe dieses Verfahrens nach dem Vorgange von M. TSWETT (*88*) durch chromatographische Absorption der angereicherten Fraktionen an Rohrzucker erheblich vereinfachen und abkürzen; die

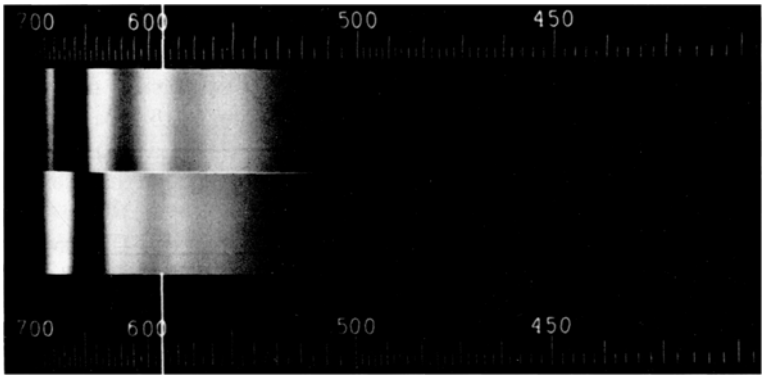


Abb. 4a. Bandenspektren des *Chlorophylls a* (oben) und des *Chlorophylls b* (unten) in Benzol.

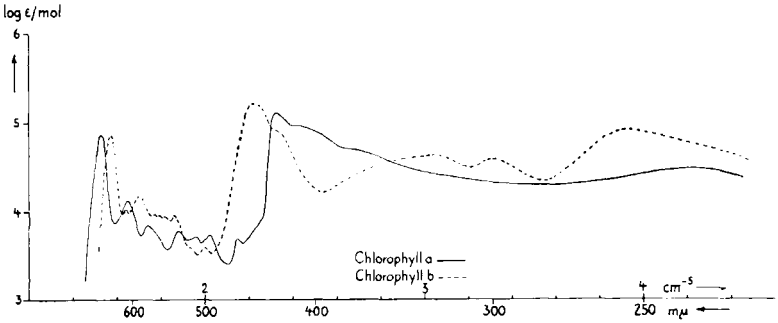


Abb. 4b. Absolute Absorptionsspektren des *Chlorophylls a* (———) und des *Chlorophylls b* (·····) in Äther (*287*).

Elution der entsprechenden Zonen ergibt alsbald die völlig reinen Komponenten, das *blaugrüne Chlorophyll a* und das *gelbgrüne Chlorophyll b*, deren Absorptionsspektren in der Abb. 4 wiedergegeben sind. Über eine vereinfachte, noch unveröffentlichte Trennung und Reindarstellung von Chlorophyllkomponenten berichten wir auf S. 552.

Charakteristisch für die Chlorophylle a und b und ihre nächsten Abkömmlinge ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Licht, Luftsauerstoff und anderen gelinden Oxydantien, sowie gegenüber schwachen Säuren und Laugen, wodurch sie sehr leicht und unter Verlust der von H. MOLISCH (*300*) entdeckten *„braunen Phase"*, eines rasch vorübergehenden Farbumschlages beim Schütteln der ätherischen Lösung mit konzentrierter

Lauge, irreversibel verändert werden. Die Darstellung der Chlorophylle hat deshalb bei gedämpftem Licht und tunlichst rasch zu erfolgen; die Berührung mit Säuren oder Laugen ist dabei auszuschließen.

Von R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (*425*) sind die wichtigen Befunde erhoben worden, daß aus allen untersuchten Pflanzen *zwei* Chlorophylle im Mengenverhältnis 3a : 1b isolierbar sind [Abweichungen im Komponentenverhältnis und Ausnahmen vgl. (*427*)]. Sie enthalten je ein Atom *Magnesium* in komplexer Bindung, sowie eine leicht verseifbare Estergruppe. Das komplex gebundene Magnesiumatom bedingt die Säureempfindlichkeit der Chlorophylle; bei seinem Austritt schlägt die Farbe von Chlorophyll a von blaugrün nach olivgrün, von Chlorophyll b von gelbgrün nach bordeauxrot um, und es entstehen die nicht mehr säureempfindlichen *Phäophytine a* und *b*. Die Verseifung der erwähnten Estergruppe mit Säure nimmt den Phäophytinen ihre Wachsnatur und verkleinert die Moleküle um $^1/_3$; der dabei abgespaltene primäre, einfach ungesättigte Alkohol *Phytol* $C_{20}H_{39}OH$, dessen Bruttoformel und mutmaßlicher Aufbau aus Isoprenresten von R. WILLSTÄTTER (*410*), (*423*) angegeben wurden, ist später von F. G. FISCHER (*122*) in seiner Konstitution aufgeklärt und dann von F. G. FISCHER und K. LÖWENBERG (*123*) synthetisiert worden. Bei der enzymatischen Abspaltung des Phytols (vgl. unten) entstehen aus den Chlorophyllen die *Chlorophyllide a* und *b*, sehr empfindliche, aber prächtig krystallisierende Verbindungen von der Lösungsfarbe der Chlorophylle, bei der Abspaltung des komplex gebundenen Magnesiums aus den Chlorophylliden die *Phäophorbide a* und *b* von der Lösungsfarbe der Phäophytine, relativ leicht zugängliche, stabile und prächtig krystallisierte Verbindungen, die deshalb von R. WILLSTÄTTER und A. STOLL als das schönste Ausgangsmaterial für künftige Versuche bezeichnet worden sind (*425*) und dann auch als solches gedient haben.

R. WILLSTÄTTER und A. STOLL haben die Bruttoformeln der Chlorophylle zu $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ (Komponente a) bzw. $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ (Komponente b) und damit auch den Unterschied der beiden Komponenten ermittelt, der im Ersatz zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom mit Carbonylfunktion bei der Komponente b besteht (*425*). Eine spätere, um je ein Sauerstoffatom reichere Formulierung der Chlorophylle durch H. FISCHER und Mitarbeiter (*144*) ist in der Folge durch A. STOLL und E. WIEDEMANN (*355*), (*361*) zugunsten der ursprünglichen Bruttoformeln richtiggestellt worden.

Außer der Phytylestergruppe ist beiden Chlorophyllkomponenten noch eine schwer verseifbare Methylestergruppe eigentümlich, womit bei Chlorophyll a und b vier Sauerstoffatome zwei Carboxylgruppen zugeordnet waren (*425*). R. WILLSTÄTTER und A. STOLL fanden ferner (*409*), daß ein in vielen Pflanzen, z.B. in Heracleum spondylium, Galeopsis tetrahit und Stachys silvatica vorkommendes Enzym, die

Chlorophyllase, die Bindung des Phytols unter mildesten Bedingungen aufheben oder durch enzymatische Partialsynthese wieder herbeiführen kann, und daß ferner der Phytolrest mittels der Chlorophyllase durch andere Alkohole ersetzbar ist. Die Bildung der J. BORODINschen Krystalle (*103*) war damit als enzymatische Umesterung der Chlorophylle zu *Äthylchlorophylliden* erkannt.

Äthylphäophorbid a

Äthylphäophorbid b

Methylphäophorbid a

Methylphäophorbid b

Abb. 5a. Krystallbilder der wichtigsten höheren Chlorophyllderivate.

Da die Trennung der Chlorophylle a und b, ebenso wie der Chlorophyllide a und b, durch Verteilung zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln (*417*) einen großen Aufwand an Solventien und Arbeitszeit bedeutet, wobei die licht-, säure- und alkaliempfindlichen Substanzen stets teilweise Zersetzung erleiden, haben A. STOLL und E. WIEDEMANN[1] neuerdings versucht, die Methode der Chromatographie dieser Stoffe soweit zu verbessern, daß auf eine Vortrennung nach dem Verteilungsprinzip zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln verzichtet werden kann. Dies gelang durch die Anwendung geschlämmter Saccharosesäulen, bei denen die sonst sehr störende Spitzenbildung der wandernden Zonen auf ein Minimum zurückgedrängt ist. Die Chlorophylle a und b und auch die Methyl- und Äthylchlorophyllide a und b konnten so aus

[1] Unveröffentlicht.

Rohpräparaten, wie sie beim Fällen der grünen Extrakte bzw. durch enzymatische Umesterung anfallen, ohne jede Fraktionierung mit Lösungsmitteln in reinster Form und sauber in ihre Komponenten getrennt erhalten werden. Diese Präparate stehen nun als relativ leicht zugängliche Standardpräparate für wissenschaftliche und technische Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet zur Verfügung.

Phäophorbid a

Phäophorbid b

Chlorin e_6

Rhodin g_7

Abb. 5b. Krystallbilder der wichtigsten höheren Chlorophyllderivate.

Mittels der Chlorophyllase und der von R. WILLSTÄTTER und L. FORSÉN (*419*) aufgefundenen Wiedereinführung des Magnesiums in komplexe Bindung war es bei der Komponente a schon frühzeitig gelungen, die Stufen der Chlorophyllsynthese von den Phäophorbiden bis zum Chlorophyll, wenigstens in der a-Reihe, zu durchlaufen.

Die Magnesium- und Phytol-freien, prächtig krystallisierenden Stammsubstanzen, die Monomethylestersäuren *Phäophorbid a* und *b* und ihre Methyl- und Äthylester, die *Methyl-* und *Äthylphäophorbide a* und *b* (vgl. Abb. 5) lassen sich, am besten in Pyridin gelöst, durch kurzdauernde, heiße Verseifung mit konzentrierter alkoholischer Lauge fast quantitativ in die Tricarbonsäuren *Chlorin* e_6 und *Rhodin* g_7 überführen[1], die ebenfalls prächtig krystallisieren (vgl. Abb. 5). Die Bildung des

[1] Die Indexzahlen geben die Anzahl Sauerstoffatome an.

Tabelle 5. *Die ersten Umwandlungen der Chlorophylle.*

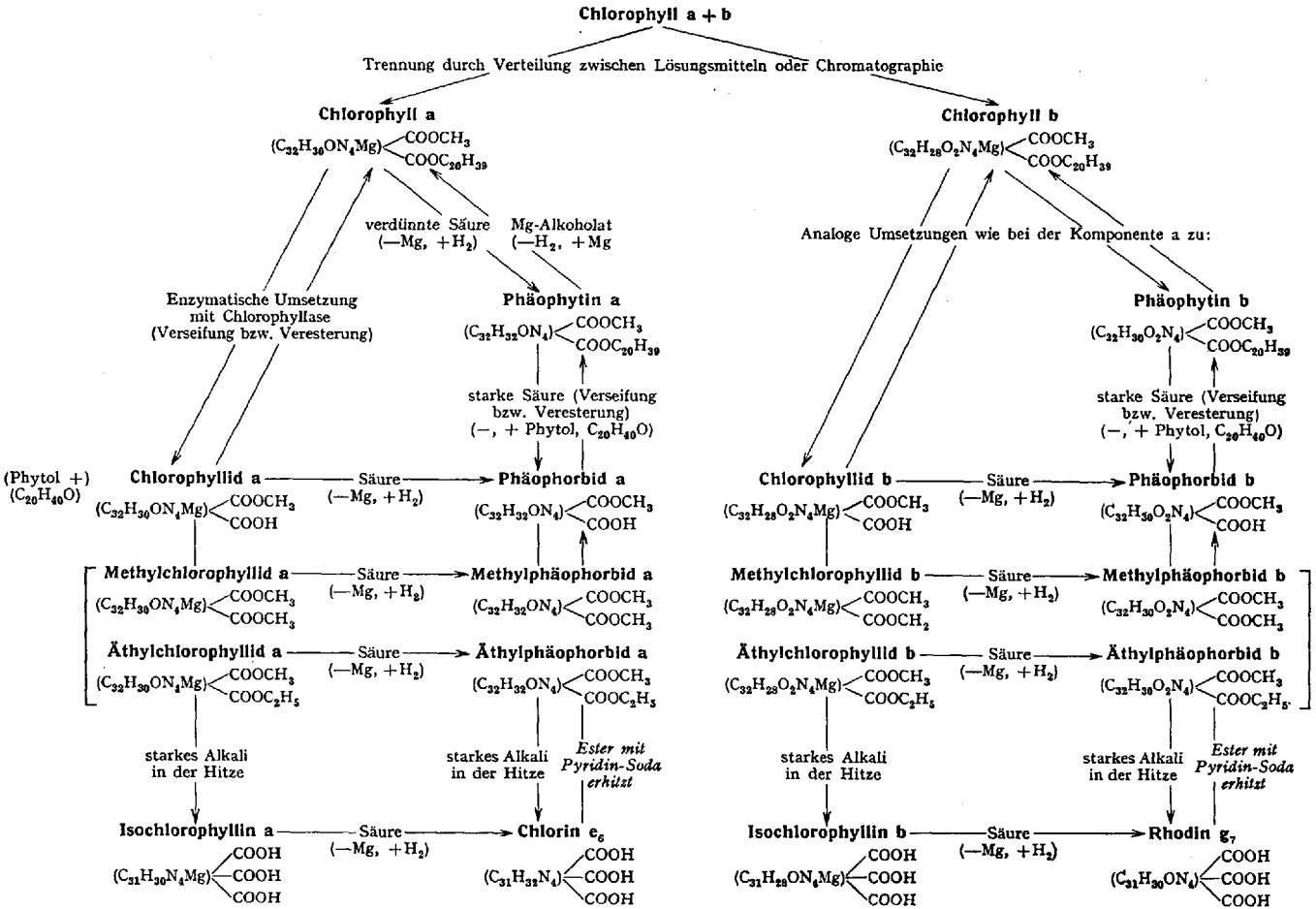


Tabelle 6. *Der alkalische Abbau der Chlorophylle.*
(Zugleich Fortsetzung von Tabelle 5.)

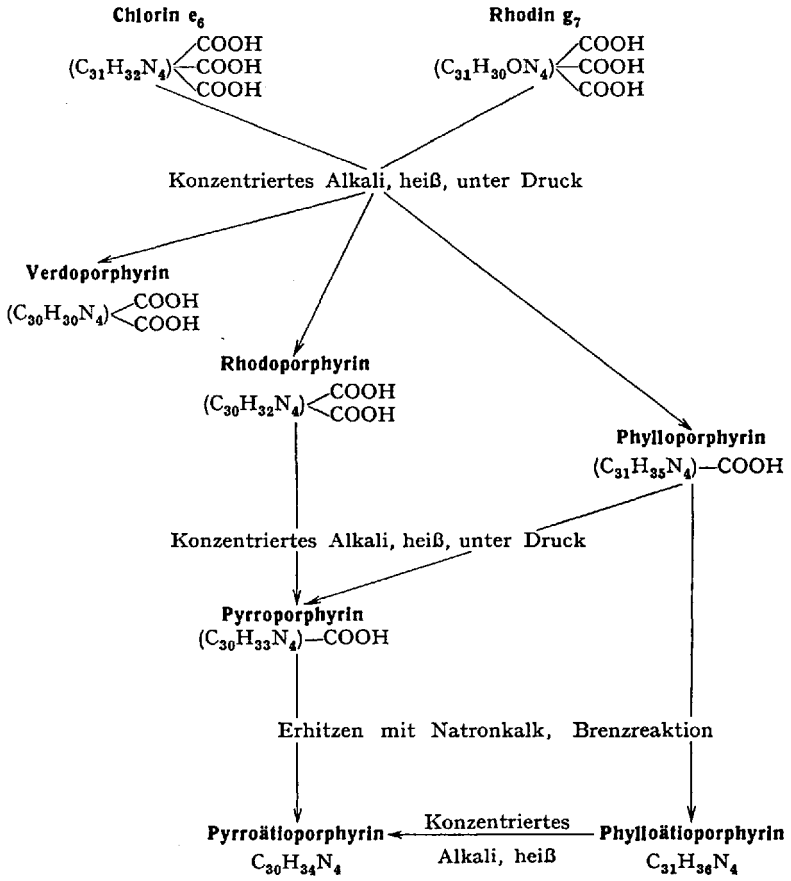
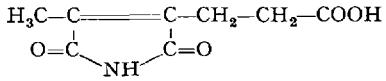
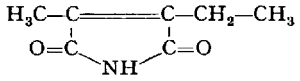


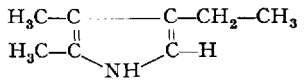
Tabelle 7. *Die Produkte des oxydativen bzw. reduktiven Totalabbaus.*



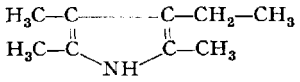
Hämatinsäure(-imid)



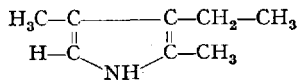
Methyl-äthyl-maleinimid



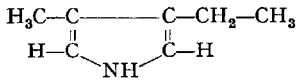
Hämopyrrol (= Isohämopyrrol)



Phyllopyrrol



Kryptopyrrol

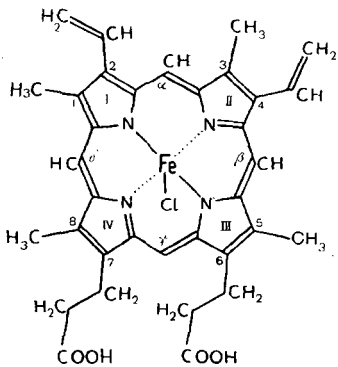


Opsopyrrol

dritten Carboxyls ist schon frühzeitig als Folge einer Ringöffnung angesehen worden (*425*).

Der weitere Abbau der Phorbide und der eben erwähnten Tricarbonsäuren Chlorin e_6 und Rhodin g_7 mit starken Alkalien unter Druck führte unter Farbumschlag nach Rot zu *Porphyrinen* (*420*), ähnlich jenen, wie sie schon früher beim Abbau des *Hämins* erhalten worden waren. Es wurden Di- und Monocarbonsäuren gebildet, die in einer Untersuchung von A. TREIBS und E. WIEDEMANN (*375*), (*376*) auf zwei Dicarbonsäuren, nämlich *Verdo-* und *Rhodoporphyrin*, und zwei Monocarbonsäuren, *Phyllo-* und *Pyrroporphyrin* zurückgeführt werden konnten. Mit der Auffindung von roten Porphyrinen aus Chlorophyll war eine recht nahe Verwandtschaft des Kerngerüstes der beiden wichtigsten Naturfarbstoffe Hämin und Chlorophyll aufgezeigt, die sehr bald erhärtet werden konnte, als durch totalen oxydativen bzw. reduktiven Abbau identische Derivate, wie *Hämatinsäure* und *Methyl-äthyl-maleinimid* bzw. substituierte Pyrrole: *Hämopyrrol, Phyllopyrrol, Kryptopyrrol* und *Opsopyrrol* erhalten wurden (*407*), (*416*).

Bezüglich der Einzelheiten dieser und weiterer Forschungsergebnisse, die wir hauptsächlich R. WILLSTÄTTER und seinen Schülern verdanken, muß auf frühere Zusammenfassungen (*425*), (*368*) verwiesen werden; die hier kurz geschilderten Zusammenhänge des Chlorophylls mit seinen Derivaten seien durch die Tabellen 5—7 erläutert, in denen einige später aufgefundene Rückverwandlungen durch kursive Schrift (in Tabelle 5) mit eingetragen sind.



Formel des Hämins nach W. KÜSTER bzw. H. FISCHER und K. ZEILE (*126*).

B. Erste Strukturfragen.

Die bisher geschilderten Zusammenhänge waren noch nicht vollständig bekannt, als W. KÜSTER (*290*) für die Konstitution des Hämins eine Formel in Vorschlag brachte, deren Ringsystem sich in der Folge auch für die Chlorophylle als zutreffend erweisen sollte. Wesentlich und neu in den Überlegungen W. KÜSTERS war die Annahme einer ringförmigen Verknüpfung von vier Pyrrolkernen in α-Stellung mit Hilfe von vier Methinbrücken, also die Annahme eines 16-gliedrigen aromatischen, „*Porphin*"-Ringsystems, in dessen Mitte das komplex gebundene Metallatom angeordnet ist. Die W. KÜSTERsche Formulierung des Hämins ist in der Folge durch die glänzenden Arbeiten H. FISCHERS und seiner Schule mit der durch den Nobelpreis für Chemie 1930 ausgezeichneten Synthese des Hämins bewiesen worden.

Die zahlreichen, anläßlich der Erforschung des Hämins von H. FISCHER und seinen Mitarbeitern ausgeführten Porphyrinsynthesen und der damit gewonnene Einblick in die Struktur dieser Körperklasse haben die nach der Synthese des Hämins neu einsetzende Chlorophyllforschung sehr gefördert. Die Ähnlichkeit der Porphyrine aus Hämin und Chlorophyll und die Identität der Produkte des Totalabbaus waren richtungsweisend für das weitere analytische und synthetische Vorgehen.

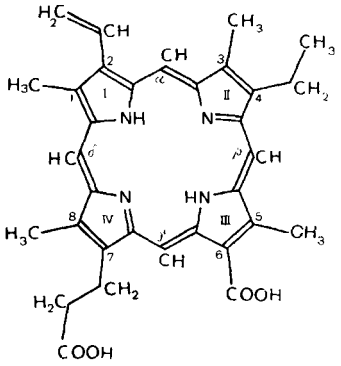
Abb. 6. Krystallbilder der 4 Porphyrine des alkalischen Chlorophyllabbaus.

Die im folgenden referierten neueren Ergebnisse der Chlorophyllforschung verdanken wir zum größten Teil H. FISCHER und seiner Schule; doch haben sich — allerdings in viel bescheidenerem Ausmaß — an diesen Arbeiten auch J. B. CONANT mit mehreren Mitarbeitern, sowie A. STOLL und E. WIEDEMANN beteiligt.

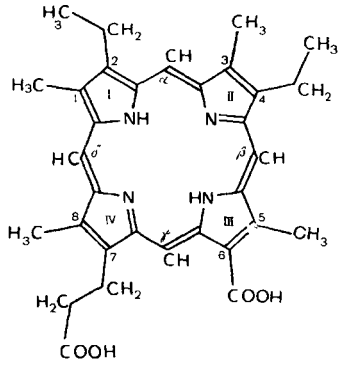
Einen ersten Schritt bedeutete die Strukturaufklärung und Synthese des Rhodo-, Phyllo- und Pyrroporphyrins (*129*), (*135*), (*137*), (*140*), der später die Strukturermittlung des Verdoporphyrins nachfolgte (*381*). Damit waren bei den vier Porphyrinen des alkalischen Abbaus der Chlorophylle Art und Anordnung der β-Substituenten der Pyrrolkerne

gesichert (vgl. die Formelbilder) und gewisse Rückschlüsse auf die β-Substitution der Chlorophylle selbst möglich geworden.

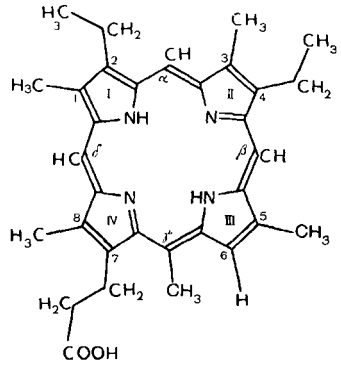
Die diesen Porphyrinen zugrunde liegenden Ätioporphyrine, das *Phyllo-* und das *Pyrro-ätioporphyrin*, die Carboxyl-freien Stammsubstanzen der Chlorophylle, sind aus den zuletzt genannten Mono-



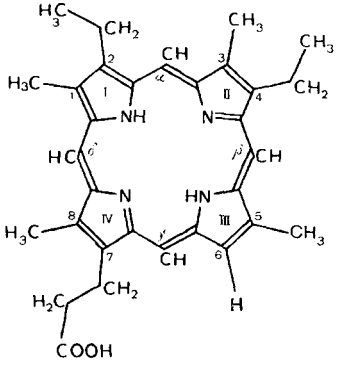
Verdoporphyrin (= 2-Vinyl-rhodoporphyrin)



Rhodoporphyrin



Phylloporphyrin (= γ-Methyl-pyrroporphyrin)

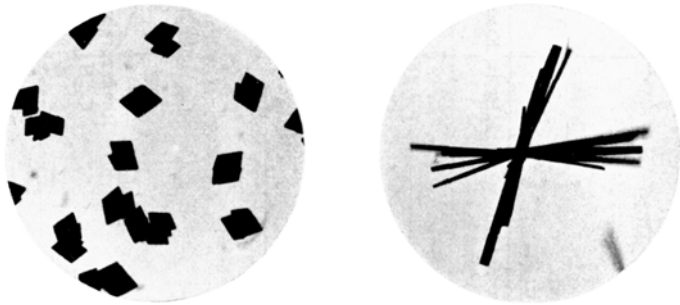


Pyrroporphyrin

carbonsäuren mittels der Brenzreaktion dargestellt (*421*) und in der Folge ebenfalls synthetisch aufgebaut worden (*129*), (*135*), (*137*).

Da alle bis jetzt erwähnten Porphyrine kohlenstoffärmer sind als die ersten Phytol-freien Chlorophyllabkömmlinge, konnte ihre Formulierung nichts aussagen über den schon von R. WILLSTÄTTER vermuteten Seitenring, mit dessen Verhalten die ersten Umwandlungen der Chlorophylle im Zusammenhang stehen. Umsetzungen ohne Kohlenstoffverlust und ein gelinder, stufenweiser Abbau zu dem Chlorophyll noch näher stehenden Porphyrinen wurden erst möglich, als H. FISCHER und R. BÄUMLER (*136*) beobachteten, daß Phäophorbide, Chlorine und Rhodine bei

der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig in Leukoverbindungen übergehen, die beim Stehen an der Luft in neue Porphyrine mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome zurückverwandelt werden. Sie haben, ihrer Herkunft entsprechend, die Bezeichnungen *Phäo-*, *Chloro-* und *Rhodinporphyrine* erhalten. Eine Übersicht über diese Zusammenhänge geben die nachfolgenden Tabellen 8 und 9. Die darin angegebenen Umwandlungen, die in späteren Arbeiten H. FISCHERs und seiner Schule noch weiter ausgebaut wurden, zeigen, daß der Reihe der grünen Verbindungen eine Reihe damit *isomerer* Porphyrine entspricht. Die Art



Phäoporphyrin a_5 Phäoporphyrin b_8

Abb. 7. Krystallbilder der beiden wichtigsten Porphyrine aus der Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig.

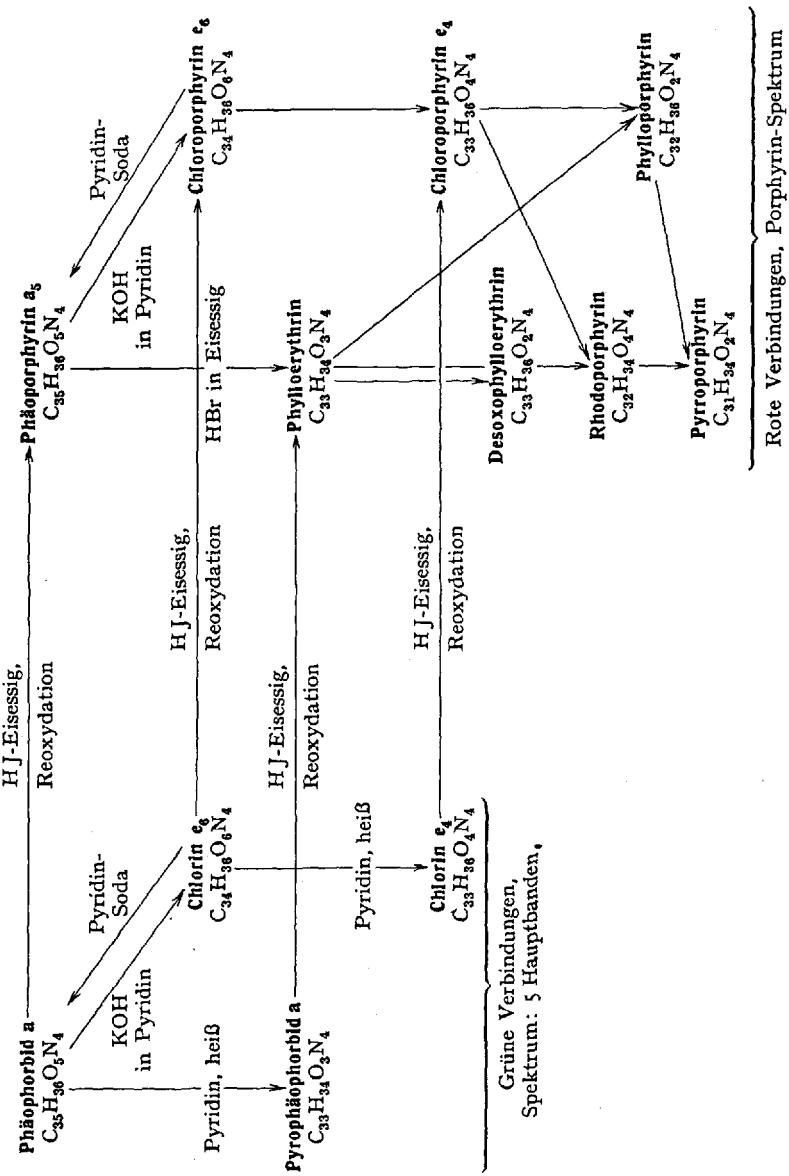
dieser Isomerie blieb zunächst ungeklärt; es entsprach der Absicht H. FISCHERs, vorerst die besser differenzierten, stabileren und weniger leicht löslichen Porphyrine zur Ermittlung jener noch unbekannten Atomgruppierung der Chlorophylle heranzuziehen, die beim Abbau mit Alkalien verloren geht.

Das Verhalten der Monomethylester-dicarbonsäure Phäoporphyrin a_5, die bei der Hydrolyse in die Tricarbonsäure Chloroporphyrin e_6 übergeht, die Oximierbarkeit der Dicarbonsäure, die bei der Decarboxylierung zur Monocarbonsäure Phylloerythrin erhalten bleibt, ihr Abbau zu Rhodo- und Phylloporphyrin und weitere Reaktionen führten im Verein mit dem Ergebnis der Elementaranalyse zur Formulierung als 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-6,γ-cyclopentanon-carbonsäure-methylester-7-propionsäure-porphin (*144*)[1], eine Formulierung, die später durch die Synthese (*201*), (*216*), (*227*), (*229*) bewiesen werden konnte.

In Ergänzung der Tabellen 8 und 9 folgt auf S. 562 der formelmäßige Übergang von Phäoporphyrin a_5 zu Rhodo- und Phylloporphyrin.

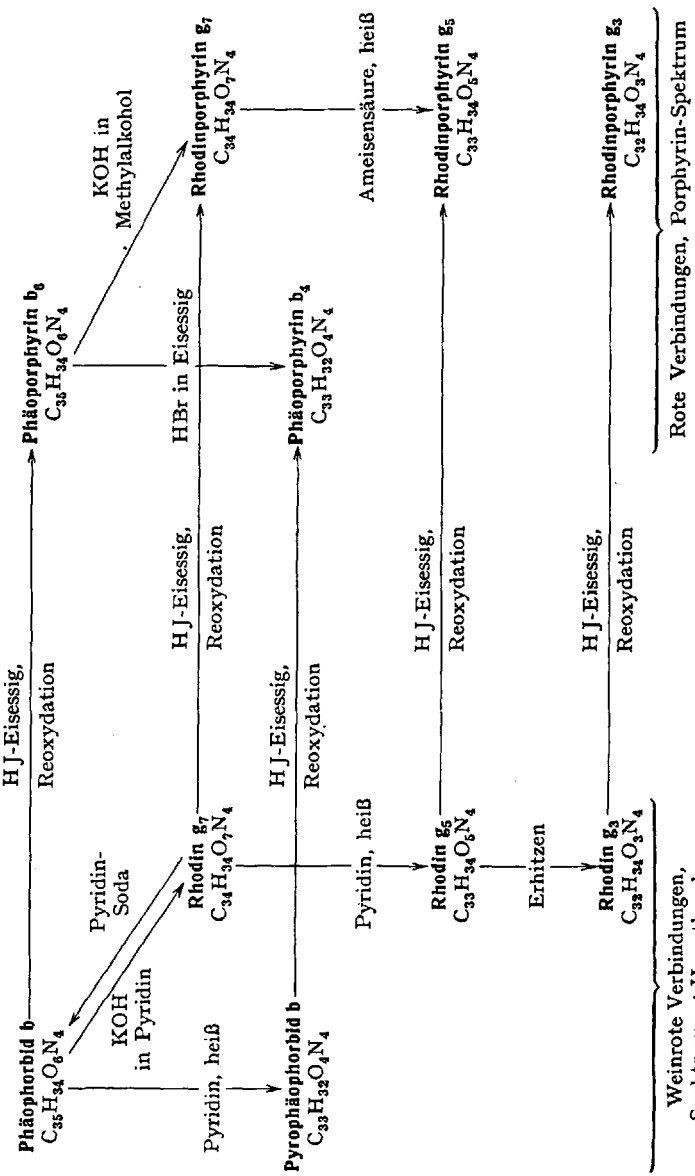
[1] Die nicht substituierte Stammsubstanz der Porphyrine wird als „*Porphin*", jene der grünen Verbindungen als „*Phorbin*" bezeichnet. Die vier Pyrrolkerne dieser Körper tragen die Bezeichnungen I—IV, ihre β-Stellungen die Nummern 1—8 und die ebenfalls substituierbaren Methinbrücken die Bezeichnungen α—δ, vgl. (*282*) und die nachfolgenden Formelbilder.

Tabelle 8. *Die Umwandlung von Chlorophyll a-Derivaten zu Phäo- und Chloroporphyrinen.*

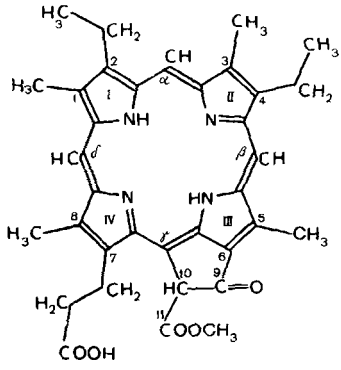


Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeiten war die Feststellung eines isocyclischen Seitenringes mit 5 C-Atomen im Phäoporphyrin a_5. Die Gleichartigkeit des Verhaltens des Phäoporphyrins b_6 sprach für das Vorhandensein dieses Ringes auch im Phäoporphyrin b_6, was in späteren Arbeiten H. FISCHERs und seiner Schule bestätigt wurde.

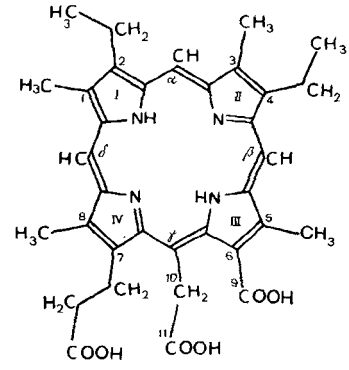
Tabelle 9. *Die Umwandlung von Chlorophyll b-Derivaten zu Phäo- und Rhodinporphyrinen.*



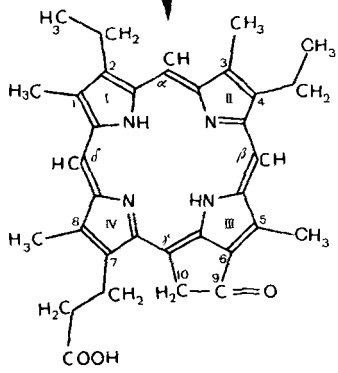
Zu entscheiden war alsdann die Frage, ob die an den Phäo- und Chloroporphyrinen, sowie den Rhodinporphyrinen erhobenen Befunde auf die grünen Verbindungen und schließlich auf die Chlorophylle selbst übertragen werden durften und worauf der so augenfällige Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungsreihen beruhe.



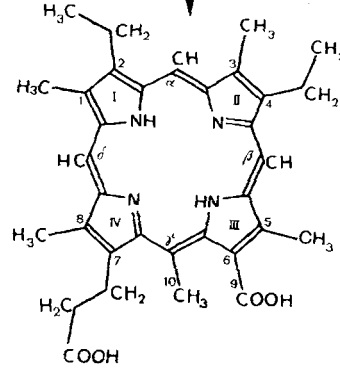
Phäoporphyrin a_5



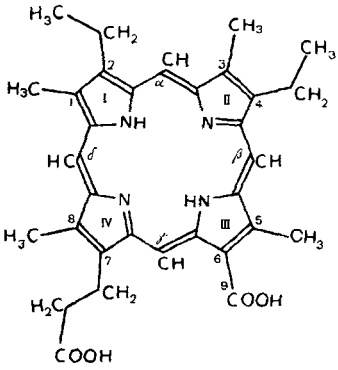
Chloroporphyrin e_6



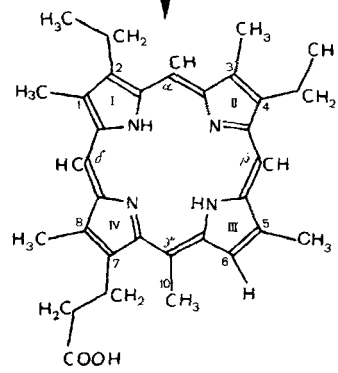
Phylloerythrin (= „Phäoporphyrin a_5")



Chloroporphyrin e_4



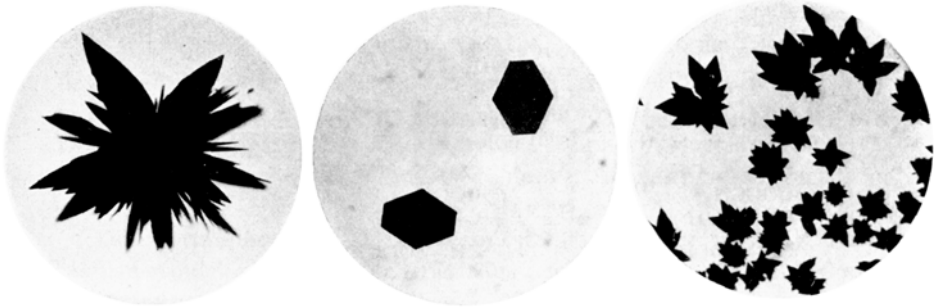
Rhodoporphyrin



Phylloporphyrin

C. Die Substituenten des Chlorophyllkerngerüsts.

Von A. STOLL und E. WIEDEMANN wurde gefunden, daß die Phäophorbide a sowohl Benzoylverbindungen, als auch Oxime (*365*) bis (*367*) zu bilden vermögen. Dieses Verhalten war am besten mit der Annahme des isocyclischen Seitenringes auch in den grünen Verbindungen der a-Reihe zu erklären, dessen Acetessigesterkonfiguration diese tautomere Reaktionsweise ermöglicht. Indirekt hatten schon vorher H. FISCHER und J. RIEDMAIR (*167*) aus der Methanolyse der Phäophorbide a mit Diazomethan zu Chlorin e_6-Trimethylester auf die Existenz des isocyclischen Seitenrings in Phäophorbid a geschlossen.



Methylphäophorbid a-Oxim Methylphäophorbid b-Monoxim I Methylphäophorbid b-Dioxim

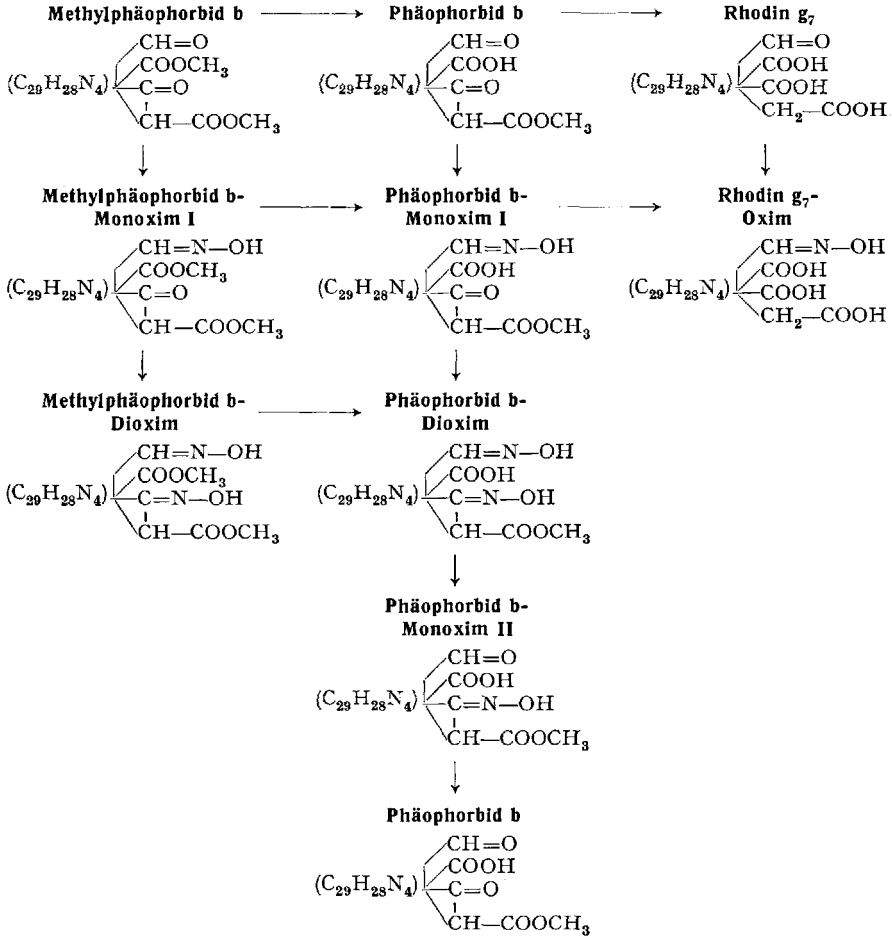
Abb. 8. Krystallbilder von Methylphäophorbid-Oximen.

Die Annahme des isocyclischen Seitenrings auch in der b-Reihe des Chlorophylls bedingte, daß in diesen Verbindungen *zwei* Carbonyle zu formulieren waren: eines im isocyclischen Seitenring und ein zweites, durch das sich Chlorophyll b von Chlorophyll a unterscheidet.

Die Richtigkeit dieser Annahmen konnten A. STOLL und E. WIEDEMANN (*366*), (*367*) wie folgt beweisen: Die Phäophorbide b und auch Rhodin g_7, das den isocyclischen Seitenring nicht mehr enthält, waren schon unter milden Bedingungen in grüne Monoxime überführbar. Außerdem bildeten die Phäophorbide b Dioxime, deren stufenweise Verseifung über ein zweites Monoxim zu den Phäophorbiden b zurückführte (vgl. Tabelle 10).

Mit diesen Umsetzungen war sowohl die Anwesenheit des isocyclischen Seitenrings, der den Phäoporphyrinen eigen ist, auch in den Chlorophyllen a und b, als auch das Vorhandensein eines weiteren Carbonyls in Chlorophyll b bewiesen. Die Art und Stellung dieses Carbonyls war aber nicht direkt zu charakterisieren, da sich das Phäophorbid b I-Oxim als unverseifbar erwies (*366*). Dagegen gelang H. FISCHER und ST. BREITNER (*177*) eine indirekte Beweisführung in der Porphyrinreihe. Das Rhodinporphyrin g_7, das Isomere des Rhodins g_7, konnte nämlich durch Oxydation in eine neue Tetracarbonsäure Rhodinporphyrin g_8

Tabelle 10. *Die Oxime der Phäophorbide b und von Rhodin g_7.*



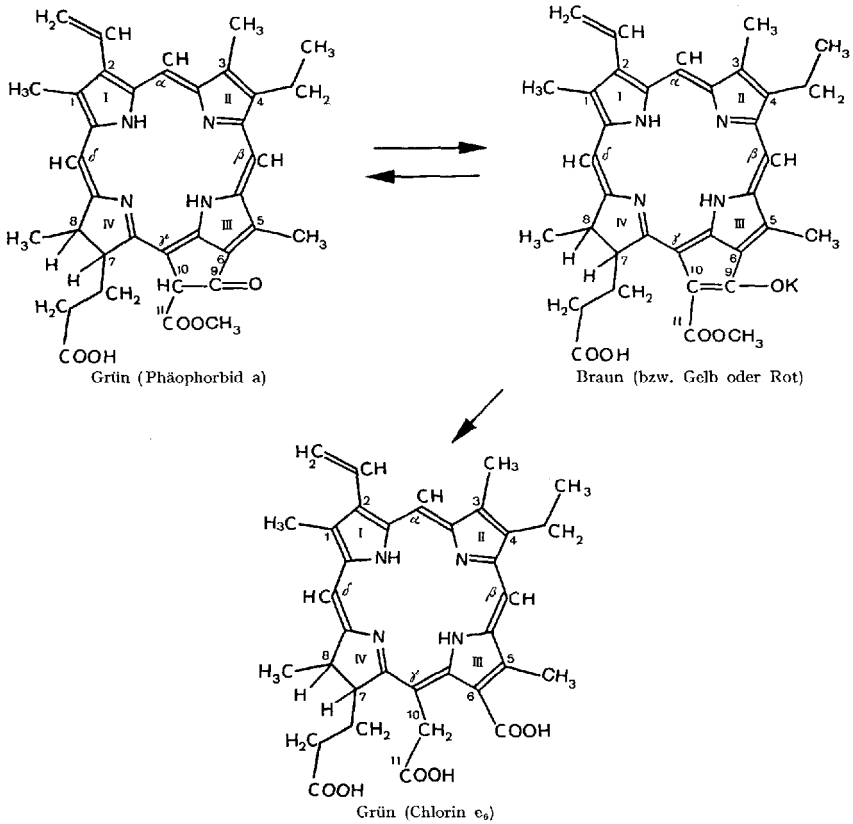
umgewandelt und diese in ein neues Phäoporphyrin b_7 übergeführt werden, das noch drei Carboxyle besitzt. Dessen Reduktion und Decarboxylierung führte zu einem 3-Desmethyl-desoxo-phylloerythrin, das mit dem von H. FISCHER und W. ROSE (*188*) synthetisch erhaltenen Porphyrin gleicher Substituentenanordnung in allen Einzelheiten, auch im Mischschmelzpunkt der Methylester, Identität zeigte. Die Überführung der für die b-Reihe des Chlorophylls charakteristischen Carbonylgruppe in ein leicht abspaltbares Carboxyl in 3-Stellung war im Verein mit weiteren Befunden nicht anders zu deuten, als daß *dem Chlorophyll b eine Aldehydgruppe in 3-Stellung eigentümlich* ist.

Eine Bestätigung dieser Annahme war später von H. FISCHER und W. LAUTENSCHLAGER (*207*) in der Reihe der Phäophorbide b zu erbringen: Eine gelinde Oxydation von Phäophorbid b führte zu einem neuen Phäophorbid b_7, das sich als Tricarbonsäure erwies und durch Verseifung in die Tetracarbonsäure Rhodin g_8 übergeführt werden konnte.

Eine weitere Frage betraf die *Haftstelle des Phytols* im Chlorophyll. Da beide Chlorophylle Dicarbonsäureester sind, konnte der Phytolrest sowohl an der Propionsäureseitenkette in 7-Stellung, als auch an das Carboxyl C_{11} des isocyclischen Seitenrings gebunden sein. Aus den von A. STOLL und E. WIEDEMANN (*367*), sowie von H. FISCHER und ST. BREITNER (*197*) darüber angestellten Untersuchungen war zu schließen, daß das *Phytol in den Chlorophyllen am Propionsäurerest in 7-Stellung* haftet. Ein gewichtiges Argument dafür bildet die Stabilität der Phäophorbide, die als freie Acetessigsäuren leicht zersetzlich sein müßten, sowie die Abspaltung einer Carbmethoxygruppe aus ihnen beim Decarboxylierungsversuch; würde in den Phäophorbiden das Carboxyl C_{11} in freiem Zustande vorliegen, so wäre dessen Abspaltung als solches zu erwarten.

Die Formulierung einer Acetessigestergruppierung in den Chlorophyllen ermöglichte auch eine Erklärung der lange rätselhaft gebliebenen Erscheinungen der *„braunen Phase"*. Wie H. MOLISCH (*300*) zuerst beobachtet hat, geben Lösungen der Chlorophylle oder der Phäophorbide mit starken Alkalien einen vorübergehenden Farbumschlag, der bei der Komponente a nach Gelb, bei der Komponente b nach Rot und bei Gemischen nach Braun erfolgt. Es hat sich gezeigt, daß der positive Ausfall dieser Farbreaktion an das Vorhandensein des unveränderten isocyclischen Seitenrings gebunden ist und daß beim Ablauf der Phase dessen hydrolytische Aufspaltung erfolgt. Betrachtet man diese Atomgruppierung als substituierten Acetessigester, wozu der Nachweis der Enolisierbarkeit des Carbonyls in C_9 und das Vorhandensein der Carbmethoxygruppe (C_{11}) berechtigt, so läßt sich der Ablauf der braunen Phase wie folgt formulieren [vgl. auch die nachstehenden Formelbilder (*368*)]: Das starke Alkali enolisiert zunächst das Carbonyl in C_9, womit eine weitere Doppelbindung zu den konjugierten Doppelbindungen des Kerns in Konjugation tritt. Dann bildet sich das Enolat, wobei Farbe und Spektrum sich ändern und die Erscheinung der braunen Phase auftritt. Bis zu dieser Stufe ist, wie R. WILLSTÄTTER und A. STOLL beschreiben (*425*), der Vorgang reversibel: Verdünnen mit Wasser läßt die unveränderten Ausgangsstoffe zurückgewinnen. Weitere Einwirkung des Alkalis bewirkt dann die Säurespaltung des Acetessigesters: Unter Wasseraufnahme entsteht aus dem Carbonyl in C_9 ein Carboxyl und die Essigsäureseitenkette an C_γ wird frei. Damit ist die ursprüngliche Konjugation der Doppelbindungen des Moleküls wieder hergestellt, die grüne

Farbe und ein dem früheren ähnliches Absorptionsspektrum kehren zurück, während aus den Chlorophyllen Isochlorophylline bzw. aus den Phäophorbiden Chlorin e_6 bzw. Rhodin g_7 entstanden sind.



Wie A. STOLL und E. WIEDEMANN (*358*) zuerst fanden, besitzen die Chlorophylle a und b, sowie die Phäophorbide a und b eine leicht hydrierbare Doppelbindung. H. FISCHER und E. LAKATOS (*168*) bestätigten die Hydrierbarkeit von Phäophorbid a zu einem Dihydrophäophorbid a und erweiterten diese Feststellung durch den Befund, daß auch Chlorin e_6 ganz analog in ein Dihydrochlorin e_6 überführbar ist.

Die Chlorophylle, Phäophorbide und Chlorin e_6 (auch Rhodin g_7) sind also durch eine *leicht hydrierbare Doppelbindung* ausgezeichnet, deren Absättigung mit Wasserstoff von einer Verschiebung der Absorptionsbanden nach dem kurzwelligeren Ende des Spektrums begleitet ist; die übrigen Eigenschaften dieser Stoffe bleiben bei der Hydrierung unverändert.

J. B. CONANT und J. F. HYDE (*106*) haben zuerst gefunden, daß Chlorin e_6 über die Stufe der Dihydroverbindung hinaus zu einer Leukoverbindung hydrierbar ist, die sich beim Stehen an der Luft zu Porphyrin dehydriert. H. FISCHER und E. LAKATOS haben diesen Befund bestätigt und gleichzeitig festgestellt, daß Phäophorbid a dasselbe Verhalten zeigt. Wie A. STOLL und E. WIEDEMANN fanden, entsteht bei der Reoxydation der Leukoverbindung von Phäophorbid a mit einer Ausbeute von bis 70% d. Th. besonders reines Phäoporphyrin a_5 (*363*). Aus diesen Befunden war zu schließen, daß die Phäoporphyrine und ihre Derivate sich *nicht* von den Phäophorbiden, sondern von den Dihydro-phäophorbiden ableiten.

In einer späteren Untersuchung von H. FISCHER und K. BUB (*210*) gelang es dann, eine Leukoverbindung $C_{35}H_{42}O_5N_4$ zu krystallisieren, die an der Luft quantitativ in Phäoporphyrin a_5 übergeht und als Phäoporphyrinogen a_5 bezeichnet wurde. Damit konnte der Verlauf der Hydrierung von Phäophorbid a und die Reoxydation zu Phäoporphyrin a_5 wie folgt formuliert werden:

$$\underset{C_{35}H_{36}O_5N_4}{\text{Phäophorbid a}} \xrightarrow[+H_2]{} \underset{C_{35}H_{38}O_5N_4}{\text{Dihydro-phäophorbid a}}$$

$$\xrightarrow[+2H_2]{} \underset{C_{35}H_{42}O_5N_4}{\text{Phäoporphyrinogen } a_5} \xrightarrow[-3H_2]{} \underset{C_{35}H_{36}O_5N_4}{\text{Phäoporphyrin } a_5}.$$

Dieser wichtige Befund wurde von H. FISCHER und Mitarbeitern (*334*) bis (*336*) durch zahlreiche Energiegehaltsbestimmungen an grünen und roten Chlorophyllderivaten ergänzt. Es wurde damit der Zweck verfolgt, die bisher angenommene Isomerie zwischen den grünen Verbindungen und ihren Umwandlungsprodukten mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig und anschließender Reoxydation, sowie zwischen den grünen Verbindungen und ihren aus den Perhydrierungsprodukten durch Reoxydation hervorgehenden Derivaten sicherzustellen. Das Ergebnis sprach recht eindeutig *für* eine Isomerie, also den gleichen Wasserstoffgehalt von Phäophorbid a und Phäoporphyrin a_5, von Chlorin e_6 und Chloroporphyrin e_6 usw.

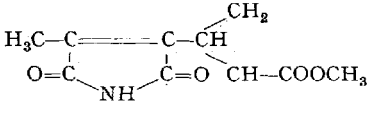
Alle diese experimentellen Befunde waren kaum anders zu deuten, als daß in den grünen Verbindungen dem durch die leicht hydrierbare Doppelbindung aufgezeigten Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen an einer anderen Stelle des Moleküls ein Mehrgehalt an zwei Wasserstoffatomen gegenübersteht, und daß in den isomeren roten Verbindungen, in denen die erstgenannte Doppelbindung hydriert ist, die beiden „überzähligen" Wasserstoffatome der grünen Verbindungen fehlen.

Art und Stellung der leicht hydrierbaren Doppelbindung in den Chlorophyllen konnten von H. FISCHER und seinen Mitarbeitern mittels zweier spezieller Umsetzungen bestimmt werden, mit der sog. *„Oxo-Reaktion"* und der *Umsetzung mit Diazoessigester.*

Die Oxo-Reaktion ist komplexer Natur und von H. FISCHER, J. RIEDMAIR und J. HASENKAMP (*170*) so bezeichnet worden, weil in ihrem Verlauf eine Oxo-Gruppe gebildet wird. Sie entsteht bei der Behandlung grüner Chlorophyllderivate mit in Eisessig gelöster, durch Jodphosphoniumzusatz entfärbter Jodwasserstoffsäure unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff bei Zimmertemperatur. Neben der Umwandlung in Porphyrin wird unter Verschwinden der leicht hydrierbaren Doppelbindung eine mit Carbonylreagenzien nachweisbare Oxogruppe gebildet. H. FISCHER, J. RIEDMAIR und J. HASENKAMP konnten diese Oxogruppe wie folgt identifizieren: Das aus Phäophorbid a durch Abspaltung der Carbmethoxygruppe (C_{11}) entstehende Pyrophäophorbid a geht bei der Oxoreaktion in ein neues Oxo-Phylloerythrin über, das mit Salzsäure unter Druck zu zwei weiteren neuen Porphyrinen abgebaut wird. Das eine davon erwies sich als dem Pyrroporphyrin sehr ähnlich, unterschied sich aber von diesem durch *zwei* freie β-Stellungen, wie durch Bromierung nachzuweisen war. Es erwies sich schließlich als identisch mit dem von H. FISCHER und S. BÖCKH (*184*) synthetisch erhaltenen 1,3,5,8-Tetramethyl-4-äthyl-7-propionsäure-porphin. Das andere Porphyrin vom Typ des Phylloerythrins war mit dem von H. FISCHER und W. ROSE (*188*) synthetisch erhaltenen 1,3,5,8-Tetramethyl-4-äthyl-6,γ-cyclopentan-7-propionsäure-porphin zu identifizieren.

In den beiden neuen Porphyrinen war die Oxogruppe abgespalten worden; beiden war eine nicht substituierte 2-Stellung gemeinsam. Daraus war zu schließen, daß das Oxo-phylloerythrin die *Oxogruppe in 2-Stellung* enthält. Bei der Abspaltung der Oxogruppe war an ihrer Haftstelle der Verlust von *zwei* C-Atomen eingetreten. Die Oxogruppe selbst konnte daher nur ein $-CH_2-CHO$- bzw. ein $-CO-CH_3$-Rest sein. Im wahrscheinlicheren Falle des Vorliegens eines Acetylrests mußte die leicht hydrierbare Doppelbindung der Chlorophylle einer Äthyliden- ($=CH-CH_3$) oder einer Vinyl- ($-CH=CH_2$)-gruppe in 2-Stellung angehören.

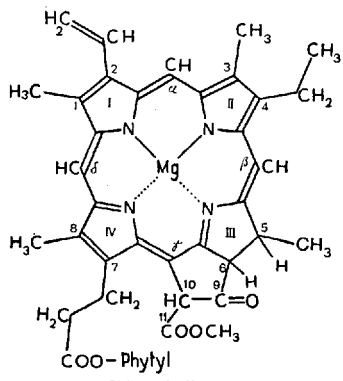
Der Entscheid, welche der beiden Formulierungen die wahrscheinlichere sei, war indirekt mittels Anlagerung von Diazoessigester möglich. Die von H. FISCHER und CH. E. STAFF (*266*) bei Pyrrolen mit ungesättigten Seitenketten entdeckte Anlagerungsmöglichkeit von Diazoessigester wurde von H. FISCHER und H. MEDICK (*186*) auf Protoporphyrin aus Hämin, in dem zwei Vinylgruppen durch Synthese bewiesen waren, mit positivem Ergebnis übertragen. Der oxydative Totalabbau des Anlagerungsproduktes ergab neben Hämatinsäureesterimid ein substituiertes Methyl-maleinimid wahrscheinlich nachfolgender Konstitution:



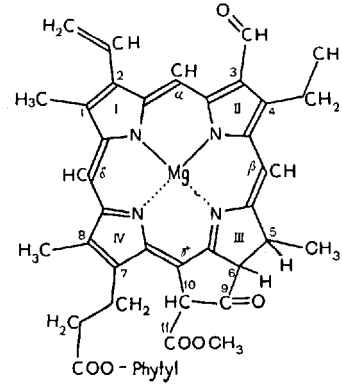
Dieselbe Säure konnte schließlich auch aus den schwer krystallisierbaren Diazoessigesteranlagerungsprodukten der Phäophorbide a und b erhalten werden, woraus gefolgert werden konnte, daß in den Chlorophyllen a und b eher eine *Vinylgruppe* als eine Äthylidengruppe *in 2-Stellung* zu formulieren ist.

Damit waren sämtliche Substituenten in β-Stellung der Chlorophylle bekannt, und es war die Aufstellung von Strukturformeln der Chlorophylle möglich. Eine Unsicherheit blieb allerdings noch bestehen: Die grünen Verbindungen (Chlorophylle, Phäophorbide, Chlorine, Rhodine und Purpurine[1]) mußten mit einem Mehr von zwei Wasserstoffatomen im Kern gegenüber den roten Porphyrinen geschrieben werden; es war aber noch nicht möglich, die Stellung dieser „überzähligen" Wasserstoffatome mit Sicherheit anzugeben.

Bei diesem Stande unserer Kenntnisse haben im Herbst 1935 gleichzeitig A. STOLL (*77*), hauptsächlich gestützt auf die mit E. WIEDEMANN durchgeführten Arbeiten, sowie H. FISCHER und H. KELLERMANN (*191*) bzw. H. FISCHER und A. STERN (*194*) die nachfolgenden Formelbilder der Chlorophylle publiziert, die bezüglich aller Substituenten mit Ausnahme der Stellung der beiden „überzähligen" Wasserstoffatome als gesichert zu gelten hatten und dies bis heute geblieben sind:



Chlorophyll a
$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$



Chlorophyll b
$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$

Diese Strukturformeln zeigen die den beiden Chlorophyllen eigentümliche Vinylgruppe in 2-Stellung, ferner den schon von R. WILLSTÄTTER hervorgehobenen einzigen Unterschied der beiden Chlorophylle, die Methylgruppe bei a und die Aldehydgruppe bei b in 3-Stellung, ferner den beiden Komponenten gemeinsam isocyclischen Seitenring, der über

[1] Bezüglich der Purpurine sei auf S. 586, auf frühere Zusammenfassungen [z. B (*368*)] und besonders auf die Originalarbeiten von J. B. CONANT, H. FISCHER und M. STRELL verwiesen.

C_6 und C_7 Bestandteil des Kerngerüsts ist, sowie die Veresterung des Propionsäurerests in 7-Stellung mit Phytol. Das zentral angeordnete Magnesiumatom steht mit den vier Stickstoffatomen der Pyrrolkerne in komplexer Bindung; die Doppelbindungen des Kerngerüsts sind durchlaufend konjugiert. Da außer dieser Konjugation im vollständig aromatischen System der *Porphine* (vgl. Fußnote S. 559) zwei weitere Kerndoppelbindungen in zweien der Pyrrolkerne zu formulieren waren, sind im *Phorbin*-Kern (vgl. Fußnote S. 559) die beiden „überzähligen" Wasserstoffatome ohne Aufhebung der für das Zustandekommen von Farbe und Spektrum erforderlichen durchlaufenden Konjugation der Doppelbindungen zur Absättigung einer der beiden überzähligen Doppelbindungen des Porphinkerns zu verwenden. Die Formeln zeigen diese Wasserstoffatome willkürlich in 5,6-Stellung des Pyrrolkerns III, eine Schreibweise, die seither revidiert worden ist.

D. Die Kernstruktur der Chlorophylle.

A. STOLL und E. WIEDEMANN (*358*) haben auf Grund der Befunde bei der katalytischen Hydrierung der Chlorophylle und Phäophorbide im Kern der grünen Verbindungen eine Dihydrostruktur angenommen. Wie oben (S. 567) bereits ausgeführt, war die Porphyrinbildung in saurem Milieu durch Reduktion mit nachfolgender Reoxydation der entstandenen Leukoverbindungen — von einer später noch zu beschreibenden Ausnahme abgesehen — so zu verstehen, daß dabei zuerst die 2-Vinylgruppe in eine 2-Äthylgruppe übergeht und daß dann noch vier Wasserstoffatome an das Kerngerüst angelagert werden. Bei der Reoxydation wird unter Abgabe von sechs Kern-Wasserstoffatomen Porphyrin gebildet, während die zuvor entstandene Äthylgruppe natürlich erhalten bleibt.

Diese Beschreibung gibt die experimentellen Befunde wieder; sie sagt aber über den näheren Verlauf der Kernhydrierung nichts Exaktes aus. Sicher ist nur, daß dabei nicht zuerst die in den Phorbinen noch vorhandene, zur fortlaufenden Konjugation nicht erforderliche Kerndoppelbindung hydriert wird, da eine Bildung von Dihydrophorbinen in die Reihe des Bacteriochlorophylls führen müßte, wofür keine Beobachtungen vorzuliegen scheinen. Der für die Konstitution der Chlorophylle wichtige Verlauf der Kernhydrierung ist also noch unbekannt und seine Aufklärung bleibt späteren Arbeiten vorbehalten.

Die Annahme des Phorbinkerns in den Chlorophyllen und ihren grünen Derivaten, also die Annahme, daß gegenüber dem aromatischen Porphinkern *eine* Doppelbindung hydriert sei, wie dies aus dem Verlauf der katalytischen Hydrierung herzuleiten ist, hat sich experimentell weiter stützen lassen und wird durch die nun folgenden Befunde bestätigt.

A. STOLL und E. WIEDEMANN (*362*) haben erstmals gefunden, daß die Chlorophylle und die Phäophorbide a und b optisch aktiv, und zwar stark linksdrehend sind. Dieser Befund wurde in der Folge von H. FISCHER und A. STERN (*190*), (*194*) bestätigt und erweitert. Auf Grund der oben angegebenen Formulierung des Phorbinkerns besitzen die Chlorophylle und ihre nächsten grünen Abkömmlinge *drei* Asymmetriezentren: eines an C_{10} im isocyclischen Seitenring und zwei weitere am Ort der hydrierten Kerndoppelbindung, z.B. in 5,6-Stellung, wie in den Formeln S. 569 angenommen wurde. H. FISCHER und A. STERN fanden nun, daß auch Verbindungen, die das Asymmetriezentrum C_{10} nicht mehr besitzen, aber noch der Reihe der grünen Verbindungen angehören, optisch aktiv sind, während sich alle Porphyrine einschließlich des an C_{10} noch asymmetrisch substituierten Phäoporphyrins a_5 als optisch inaktiv erweisen. Im besonderen sind Pyrophäophorbid a, Chlorin f (das dem 2-Vinyl-rhodoporphyrin entsprechende Chlorin), Phyllochlorin und Pyrrochlorin (die dem 2-Vinyl-phyllo- bzw. -pyrroporphyrin entsprechenden Chlorine) noch optisch aktiv und wie ihre Ausgangsstoffe stark linksdrehend.

Analog ist in der b-Reihe optische Aktivität bis herunter zu Rhodin g_3, dem Rhodin, das dem 2-Vinyl-3-formyl-phylloporphyrin entspricht, nachgewiesen worden (*342*).

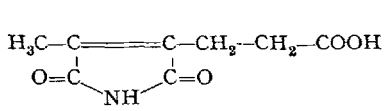
Mit diesen Befunden ist die Phorbinstruktur des Kerns der grünen Verbindungen bestätigt worden. Sie konnten jedoch nichts über die *Stellung* der beiden Wasserstoffatome aussagen, die den Phorbinkern vom Porphinkern unterscheiden. Die Formulierung dieser beiden Wasserstoffatome in 5,6-Stellung (vgl. die Formeln S. 569) war als erste Annahme zu betrachten, mit welcher von den vier möglichen (1,2-, 3,4-, 5,6- oder 7,8-Stellung) die damals wahrscheinlichste herausgegriffen wurde.

H. FISCHER und Mitarbeiter haben in der Folge mehrere Untersuchungen durchgeführt, um weitere Anhaltspunkte für die Struktur des Phorbinkerns der Chlorophylle zu gewinnen. Aus den hauptsächlich von A. STERN und Mitarbeitern (*337*) bis (*354*) im Institut H. FISCHERs ausgeführten spektroskopischen Messungen an zahlreichen Chlorophyllabkömmlingen war zunächst zu schließen, daß die Kerne I und III als Pyrroleninkerne, die Kerne II und IV dagegen als Pyrrolkerne zu formulieren seien. Auch das Studium der Spannungsverhältnisse im isocyclischen Seitenring veranlaßte H. FISCHER und H. KELLERMANN (*191*), (*201*), den Kern III in Pyrroleninform zu schreiben.

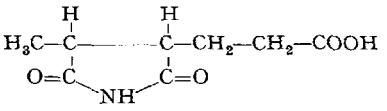
Wichtigere Beiträge zur Lösung dieser Frage erbrachte sodann das nähere Studium des Totalabbaus. H. FISCHER und H. HÖFELMANN (*270a*) hatten gefunden, daß Pyrrole bei der Totaloxydation mit Chromsäure in Maleinsäureimide umgewandelt werden, während Pyrroline keine derartigen Derivate ergeben. Die daraufhin unternommene vergleichende

Totaloxydation von Porpyhrinen einerseits und entsprechenden grünen Verbindungen andererseits ergab bei β-propionsäure-substituierten Porphyrinen regelmäßig Hämatinsäureimid, bei β-propionsäure-substituierten *grünen* Verbindungen indessen nicht. Dies sprach sehr für die Annahme einer Pyrrolinstruktur des Kerns IV in den Chlorophyllen.

Die Entscheidung brachte dann eine Untersuchung von H. FISCHER und H. WENDEROTH (*232*), in der es gelang, aus den Produkten der Totaloxydation der Phäophorbide a und b Hämotricarbonsäureimid zu isolieren. Es stellte sich heraus, daß Hämotricarbonsäureimid dann an Stelle von Hämatinsäureimid erhalten wird, wenn β-propionsäure-substituierte *grüne* Verbindungen an Stelle entsprechend substituierter Porphyrine dem oxydativen Totalabbau unterworfen werden.

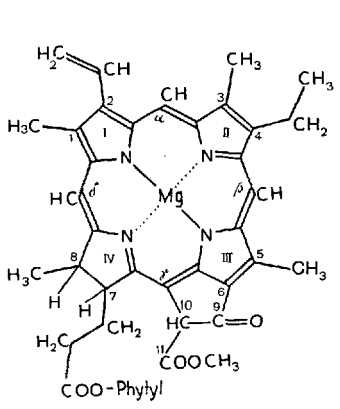


Hämatinsäureimid

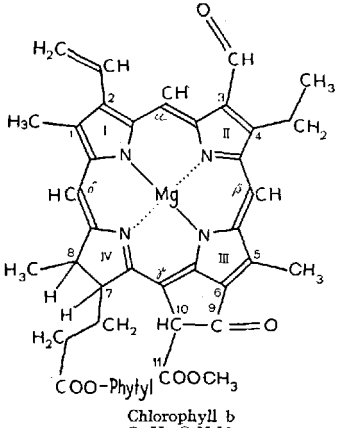


Hämotricarbonsäureimid

Die weitere Feststellung, daß das aus den Phäophorbiden a und b erhaltene Hämotricarbonsäureimid noch optisch aktiv ist, läßt zusammen mit den übrigen Feststellungen den Schluß zu, daß sich die in den Phorbinen (und damit auch in den Chlorophyllen) vorhandenen „überzähligen" Kern-Wasserstoffatome in 7,8-Stellung befinden. Damit waren die auf S. 569 angegebenen Formeln der Chlorophylle in die nachstehenden abzuändern. Diese tragen dem heutigen Stande unserer Kenntnis Rechnung und können als weitgehend gesichert angesehen werden.



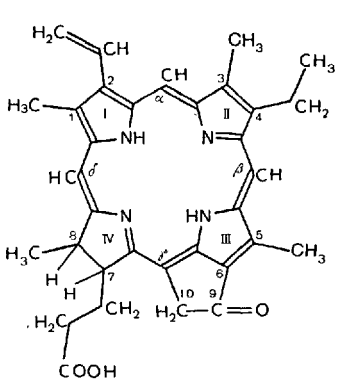
Chlorophyll a
$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$



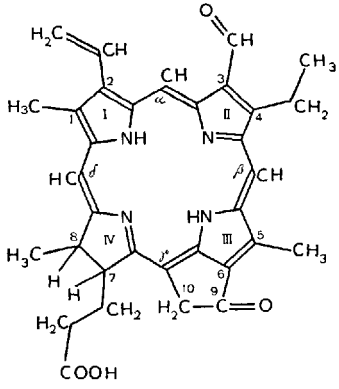
Chlorophyll b
$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$

Gegen diese Formeln kann der Einwand erhoben werden, daß die Schreibweise der Pyrrolkerne nicht der Auffassung von A. STERN und H. WENDERLEIN entspricht. Würde man aber den Kern IV nicht als

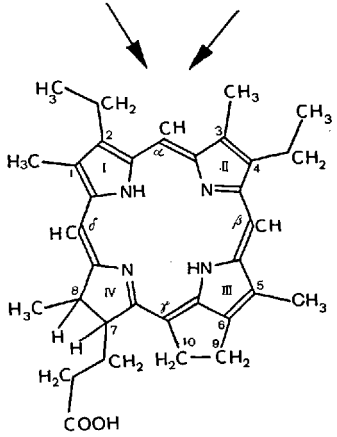
partiell hydrierten Pyrroleninkern schreiben, so ergäbe sich eine Unterbrechung der fortlaufenden Konjugation der Kerndoppelbindungen, die mit den Absorptionsspektren der Chlorophylle nicht in Einklang zu bringen wäre. Natürlich sind unter der Annahme der Verschiebung von Doppelbindungen noch weitere, gleichwertige Schreibweisen der Chlorophyllformeln möglich [vgl. (*232*)]; es muß künftiger Forschung überlassen bleiben, die Lage der Kerndoppelbindungen noch genauer, als das gegenwärtig möglich ist, zu bestimmen, sofern nicht ein Fluktuieren derselben angenommen werden muß (*287*).



Pyrophäophorbid a
$C_{33}H_{34}O_3N_4$



Pyrophäophorbid b
$C_{33}H_{32}O_4N_4$



Meso-desoxo-pyrophäophorbid a
$C_{33}H_{38}O_2N_4$

Ein Übergang von der b- in die a-Reihe des Chlorophylls (vgl. nächste Seite).

Mit den oben angegebenen Formeln steht das Ergebnis der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs an zahlreichen Chlorophyllderivaten in Übereinstimmung (*198*).

Entsprechend der nahen Verwandtschaft der beiden Chlorophylle (3-Methylgruppe bei a, 3-Formylgruppe bei b) war mit der Auffindung von Übergängen von b nach a unter Reduktion der 3-Formylgruppe bei b zu rechnen. Ein solcher Übergang ist zuerst in der Reihe der Phäoporphyrine von H. FISCHER und J. GRASSL (*185*) beschrieben worden. Phäoporphyrin b_6 läßt sich in Ameisensäure mit Palladium zu Phäoporphyrin a_5 hydrieren, wobei als Nebenprodukt 9-Oxy-desoxo-phäoporphyrin a_5 entsteht. Später gelang H. FISCHER und H. GIBIAN (*245*) auf gleiche Weise der Übergang von Pyrophäophorbid b in Meso-desoxo-pyrophäophorbid a, das mit dem aus Pyrophäophorbid a erhaltenen identisch war. Die Übereinstimmung der beiden Meso-desoxo-pyrophäophorbide a erstreckte sich auch auf den Drehwert und das DEBYE-SCHERRER-Diagramm (vgl. später). Damit war zusätzlich der Beweis dafür erbracht, daß die beiden Chlorophylle a und b auch in ihrer sterischen Konfiguration übereinstimmen.

Abb. 9. Krystallbild des 2-Vinyl-phäoporphyrins a_5.

Aus den oben erörterten Beziehungen zwischen den grünen Phorbinen und den roten Porphinen war herzuleiten, daß neben der Reihe der Phäoporphyrine und ihrer Abkömmlinge noch eine solche näherer Verwandtschaft mit den grünen Verbindungen existieren mußte, nämlich die Reihe der *2-Vinyl-porphine*, in denen *alle* β-Substituenten mit denjenigen der korrespondierenden grünen Körper übereinstimmen, so daß sich der Unterschied zwischen den beiden Reihen auf den Wasserstoffgehalt des Kerns beschränkt.

Vereinzelt waren 2-Vinyl-porphyrine schon früher erhalten worden, so das Verdoporphyrin (= 2-Vinyl-rhodoporphyrin) (*376*), (*381*), das 2-Vinyl-phylloporphyrin (*282*) und das 10-Acetoxy-2-vinylphäoporphyrin a_5 (*205*), das in 2-Vinyl-phäoporphyrin a_5 überführbar ist (*171*). Erst relativ spät wurde dann die von einer Untersuchung von K. NOACK und W. KIESSLING (*303*), (*304*) her bekannte Reduktion der grünen Chlorophyllderivate mit Eisenpulver in 80%iger Ameisensäure, also mit nascierendem Wasserstoff, als allgemeine Bildungsweise für 2-Vinyl-porphyrine erkannt und von H. FISCHER und J. M. ORTIZ-VELEZ (*224*), sowie von H. FISCHER, A. OESTREICHER und A. ALBERT (*219*) zur systematischen Darstellung der 2-Vinyl-phäoporphyrine, der 2-Vinyl-chloroporphyrine, der 2-Vinyl-rhodinporphyrine und ihrer Derivate herangezogen.

Die Umsetzung der Phorbine mit Eisenpulver in 80%iger Ameisensäure ist in ihren Einzelheiten noch nicht aufgeklärt; bei der Einwirkung

des nascierenden Wasserstoffs scheinen sich indessen dem Verlauf der katalytischen Hydrierung analoge Vorgänge abzuspielen, allerdings mit dem Unterschied, daß die 2-Vinylgruppe erhalten bleibt.

Die 2-Vinylporphyrine sind zumeist prächtig krystallisierende Substanzen (vgl. Abb. 9), die gegenüber ihren 2-Äthylhomologen eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach dem langwelligen Ende des Spektrums zu aufweisen, sonst aber — von der Reaktionsfähigkeit der 2-Vinylgruppe mit Wasserstoff, Diazoessigester usw. abgesehen — die Eigenschaften ihrer 2-Äthylhomologen zeigen. Insbesondere sind mit ihnen auch die gleichen Übergänge, Umwandlungs- und Abbaureaktionen durchgeführt worden, wie sie von den 2-Äthylverbindungen her bekannt sind.

E. Neuere Arbeiten zur Chlorophyllsynthese.

Die bahnbrechenden Arbeiten H. FISCHERs und seiner Schule über Chlorophyll hätten wohl kaum ihr Ausmaß und ihre Vollständigkeit erreichen können, wenn die analytischen Untersuchungen nicht in genialer Weise durch darauf abgestimmte synthetische Arbeiten gesichert und ergänzt worden wären. Diese synthetischen Arbeiten fußten auf der äußerst wertvollen Grundlage der zuvor ausgearbeiteten Synthese des Hämins, die schon an sich bereits mehr als den künstlichen Aufbau einfacher Porphyrine zur Voraussetzung hatte. Dennoch waren viele neue Schwierigkeiten zu überwinden: Der asymmetrische Bau schon der einfachsten Chlorophyllporphyrine verlangte zumeist, zahlreiche isomere Porphyrine zu synthetisieren, um Identitätsbeweise mit dem durch Abbau gewonnenen Material durchführen zu können. Dazu kamen später Aufbaureaktionen an synthetisch darstellbaren Porphyrinen, die oftmals mit schlechten Ausbeuten über viele Stufen laufen mußten, bis sie mit höheren Porphyrinen natürlicher Herkunft identifiziert werden konnten. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen waren schließlich auf die empfindlicheren, dem Chlorophyll näher stehenden Verbindungen zu übertragen, deren Synthese nur auf diese Weise mit Aussicht auf Erfolg anzugehen war. HANS FISCHER konnte den letzten Schritt nicht mehr durchführen; er hat aber weitgehend die Möglichkeiten und Wege aufgezeigt, die vielleicht schon in naher Zukunft zur Totalsynthese der Chlorophylle führen werden.

Es kann im Rahmen dieser Zusammenfassung unterbleiben, über alle Einzelheiten der umfangreichen Arbeiten zu berichten, die direkt oder indirekt mit der Chlorophyllsynthese zusammenhängen, weil darüber schon mehrfach referiert worden ist (*280*), (*281*). Wir beschränken uns im nachfolgenden auf die wichtigsten, bis heute bekanntgewordenen Arbeiten auf dem Wege zur Chlorophyllsynthese. Unter diesen werden die Mitteilungen seit 1938 ausführlicher behandelt, da sich aus ihnen der gegenwärtige Stand des Problems ergibt.

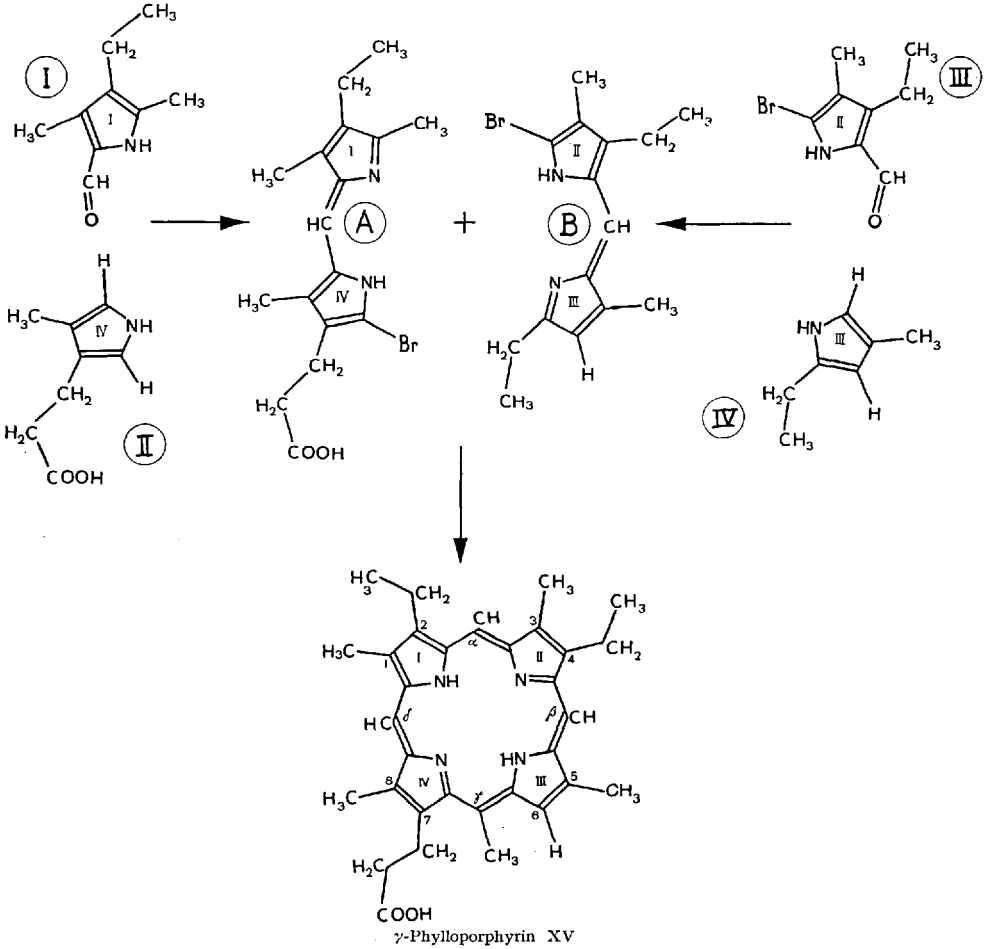
Die Arbeiten zur Synthese der Chlorophylle lassen sich in drei Gruppen unterteilen; eine erste, die den Weg von den Phäophorbiden zu den Chlorophyllen umfaßt und Versuche betrifft, die zu einem erheblichen Teil schon von R. WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden sind; dann eine zweite, welche die zahlreichen Porphyrinsynthesen von H. FISCHER und seinen Mitarbeitern zum Gegenstand hat und in der Synthese des Phäoporphyrins a_5 gipfelt und eine dritte, die sich mit der Übertragung derartiger Porphyrinsynthesen auf die bestimmtere Richtung gegen die Phäophorbide bzw. Chlorin e_6 und Rhodin g_7 zu befaßt. Deren Synthese würde die Synthese der Chlorophylle selbst bedeuten.

In die erste Gruppe dieser Arbeiten gehört die bereits (S. 551) von R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (*409*) aufgefundene Veresterung der Chlorophyllide mit Phytol durch die Chlorophyllase, ebenso die von R. WILLSTÄTTER und L. FORSÉN (*419*) ausgearbeitete Wiedereinführung des Magnesiums in die Phorbide a, insbesondere in Phytylphäophorbid a (Phäophytin a), mittels GRIGNARDs Reagens. Zusammen mit der von F. G. FISCHER und K. LÖWENBERG (*123*) durchgeführten Totalsynthese des Phytols war damit die Synthese des Chlorophylls a auf diejenige der Phäophorbids a zurückgeführt worden.

Diese Ergebnisse sind später durch die Arbeiten von H. FISCHER erweitert worden. Nach H. FISCHER und W. SCHMIDT (*193*) gelingt die Esterbildung der Phäophorbide mit Phytol und mit anderen Alkoholen auch auf chemischem Wege unter Einfluß von Phosgen auf die in Pyridin gelösten Komponenten und nach H. FISCHER und G. SPIELBERGER (*174*), (*181*) die Wiedereinführung des Magnesiums bei *beiden* Komponenten mit Magnesiumalkoholat (*368*). Nach vielfacher Variation der Bedingungen gelang ferner H. FISCHER und W. LAUTSCH (*209*) die Schließung des in Chlorin e_6 und Rhodin g_7 vorgebildeten isocyclischen Seitenrings unter Erhaltung der 11-Carbmethoxygruppe. Es entstanden die Phäophorbide a und b, die in allen Eigenschaften den natürlichen Phäophorbiden entsprechen, wie diese phasepositiv sind und bei der Verwendung optisch aktiven Ausgangsmaterials auch optische Aktivität aufweisen. Damit war die Synthese der Chlorophylle a und b auf jene der Tricarbonsäuren Chlorin e_6 und Rhodin g_7 zurückgeführt.

Von der zweiten, sehr umfangreichen Gruppe der Aufbauarbeiten sei als wichtigstes Beispiel die *Totalsynthese des Phäoporphyrins* a_5 beschrieben. Sie geht von der Synthese des Phylloporphyrins aus, von dessen 96 möglichen Isomeren das natürliche *γ-Phylloporphyrin XV* auf mehreren Wegen dargestellt worden ist (*137*), (*159*). Die aus Kryptopyrrolaldehyd (I) und Opsopyrrolcarbonsäure (II) einerseits und aus 5-Brom-4-methyl-3-äthyl-2-aldehyd-pyrrol (III) und 3-Methyl-5-äthylpyrrol (IV) andererseits hervorgehenden Dipyrrylmethene werden am

besten in Form der gebromten Methene A und B kondensiert und geben dabei (neben anderen Porphyrinen) in einer Ausbeute von höchstens 3,5% das natürliche γ-Phylloporphyrin XV, wie dies durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulicht wird:

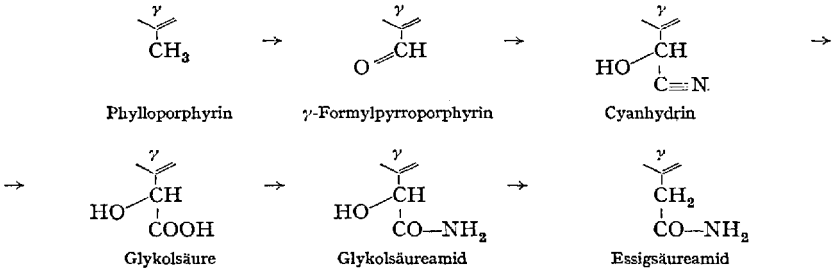


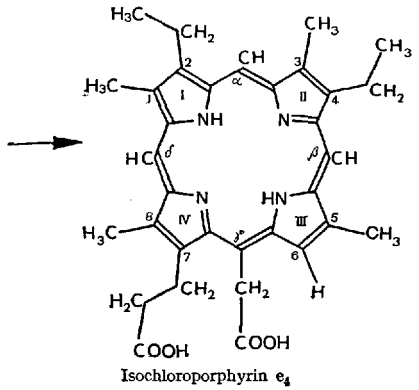
γ-Phylloporphyrin XV

Der weitere Weg führt dann wie folgt über das γ-Formyl-pyrroporphyrin zum Iso-chloroporphyrin e_4 (*227*), (*229*): Die γ-Methylgruppe des Phylloporphyrins wird mittels Jod in Eisessig zur Aldehydgruppe oxydiert, diese durch Blausäureanlagerung in die Cyanhydringruppe übergeführt und letztere durch vorsichtige Verseifung in einen Glykolsäurerest verwandelt[1]. Die Glykolsäure wird in ihr Amid übergeführt und dieses zum

[1] Die Glykolsäure bzw. ihr Amid sind bisher nur aus Produkten des Abbaus (Isochloroporphyrin e_4 → Glyoxylsäure → Glykolsäure) in analysenreinem Zustande

Essigsäureamid reduziert, worauf die Verseifung Isochloroporphyrin e_4 ergibt.

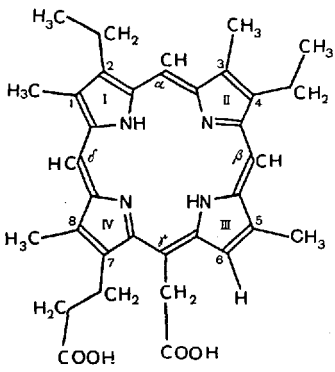




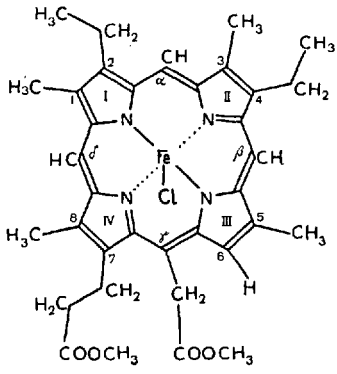
Von Isochloroporphyrin e_4 ausgehend, versuchten H. FISCHER und H. KELLERMANN (*201*), in dessen Dimethylester-eisenkomplexsalz mittels Dichlormethyläther eine Aldehydgruppe in 6-Stellung einzuführen. Der Aldehyd war nicht isolierbar, doch gelang es, das Reaktionsprodukt mittels konzentrierter Schwefelsäure in 9-Oxy-desoxo-phäoporphyrin-a_5-methylester und diesen durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig in Phäoporphyrin a_5 überzuführen. H. FISCHER und O. LAUBEREAU (*216*) konnten später diese Synthese vereinfachen: Beim Versuch, das 6-Formyl-isochloroporphyrin e_4 mit Hydroxylamin in Pyridin in der Form seines Oxims abzufangen, wurde direkt das Oxin des Phäoporphyrins a_5 erhalten, das durch einfache saure Hydrolyse in Phäoporphyrin a_5 selbst überführbar war. Diese Umsetzungen sind auf S. 579 in Formeln wiedergegeben.

Neben dieser besonders wichtigen Synthese eines dem Phäophorbid a nahestehenden Porphyrins sind noch manche weitere Synthesen höherer

erhalten worden. Da ihre Bildung aus dem synthetisch erhaltenen Cyanhydrin aber nachgewiesen werden konnte, dürfen wir wohl mit H. FISCHER, E. STIER und W. KANNGIESSER (*229*) diesen Übergang als Glied der Totalsynthese des Phäoporphyrins a_5 betrachten.

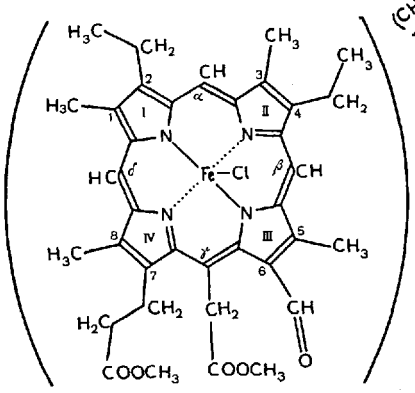


Isochloroporphyrin e_6



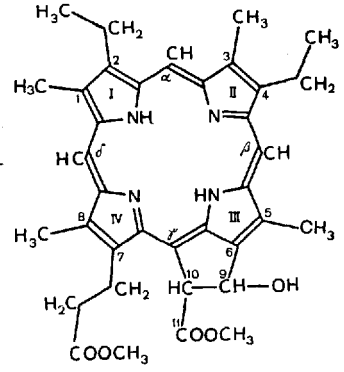
Isochloroporphyrin e_6-dimethylester-Fe-komplexsalz

$(CH_3O\text{-}CHCl_2)$



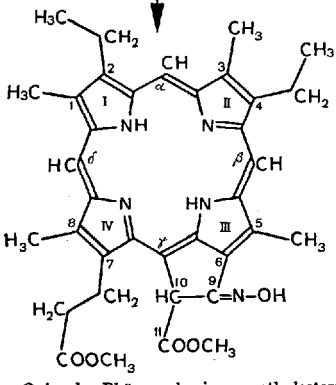
6-Aldehyd davon
(NH_2—OH in Pyridin)

(H_2SO_4)



9-Oxy-desoxo-phäoporphyrin a_5-methylester
(CrO_3 in Eisessig)

$(NH_2\text{-}OH$ | *in Pyridin*)

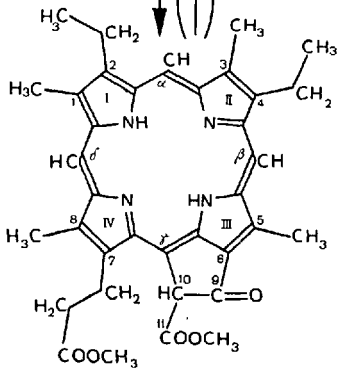


Oxim des Phäoporphyrin a_5-methylesters

(20%ige HCl)

$(NH_2\text{-}OH)$

$(CrO_3$ *in Eisessig*)



Phäoporphyrin a_5-methylester

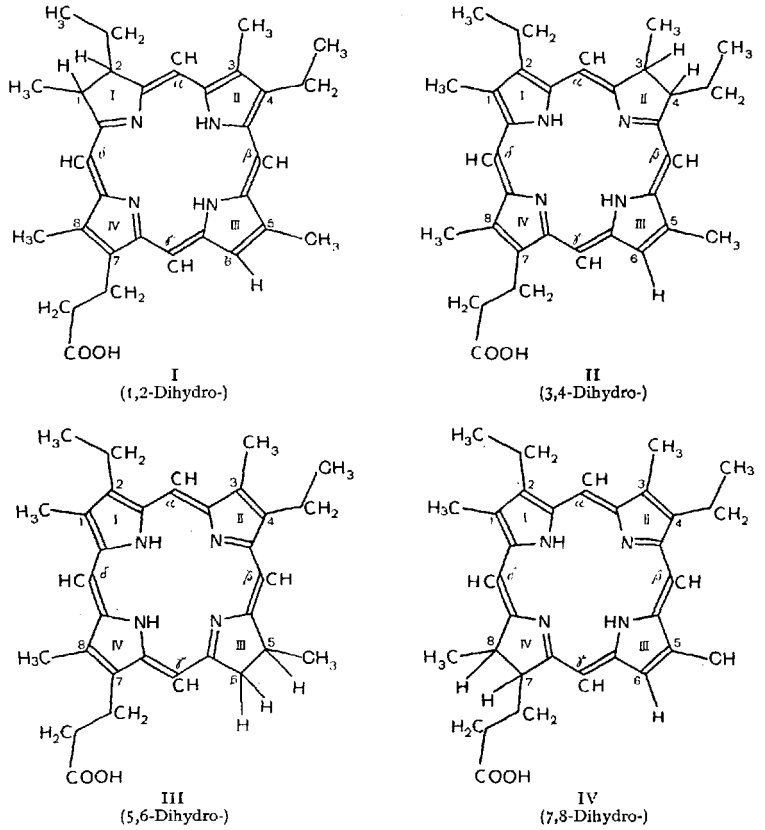
Chlorophyllporphyrine ganz oder teilweise durchgeführt worden: so, ebenfalls vom Phylloporphyrin ausgehend, jene des Desoxophylloerythrins (*148*), vgl. auch (*158*), des Chloroporphyrins e_5 (*172*) und des Phylloerythrins (*153*), vgl. auch (*199*), (*216*).

Das dem Phäophorbid a in bezug auf die β-Substituenten genau entsprechende Porphyrin ist das 2-Vinyl-phäoporphyrin a_5 (vgl. S. 574). Die bei der Synthese des Phäoporphyrins a_5 gesammelten Erfahrungen waren also auf die Reihe der 2-Vinyl-porphine zu übertragen, um die Synthese des dem Phäophorbid a am nächsten stehenden Porphyrins durchzuführen. H. FISCHER und A. OESTREICHER (*244*) gelang es, durch Abbau gewonnenes 2-Vinyl-isochloroporphyrin e_4 mit asymmetrischem Dichloräther unter Bildung des isocyclischen Seitenringes umzusetzen, doch wurde zugleich auch an die 2-Vinylgruppe Chlorwasserstoff angelagert. Es war jedoch möglich, das Chloratom der Seitenkette gegen eine Hydroxylgruppe auszutauschen und die 2-Oxäthylverbindung durch Wasserabspaltung in 2-Vinyl-phäoporphyrin a_5 umzuwandeln. Damit ist die Synthese dieses wichtigsten Porphyrins der a-Reihe des Chlorophylls auf jene des 2-Vinyl-isochloroporphyrins e_4 zurückgeführt.

Eine nächste Aufgabe im Hinblick auf die Synthese des Chlorophylls bestand darin, die bei diesen Porphyrinsynthesen gewonnenen Erfahrungen zum Aufbau entsprechender Reihen von grünen Verbindungen heranzuziehen, oder aber, die durch Synthese erhaltenen höheren Chlorophyllporphyrine in die entsprechenden grünen Verbindungen überzuführen. Beide Wege sind versucht worden und haben Vor- und Nachteile gezeigt.

Von H. FISCHER und H. WENDEROTH (*232*) war, wie oben ausgeführt, gefunden worden, daß die natürlichen grünen Verbindungen 7,8-Dihydroporphine sind. Eine Synthese konnte sich also auf die Reihe der in 7,8-Stellung hydrierten Porphine (= 7,8-Phorbine) beschränken. Einfache Chlorine waren nun nach A. TREIBS und E. WIEDEMANN (*376*), sowie nach H. FISCHER und H. HELBERGER (*128*) seit langem aus Porphyrinen zugänglich, aber es war unbekannt, ob bei ihrer Bildung die beiden Kern-Wasserstoffatome in 1,2-, 3,4-, 5,6- oder 7,8-Stellung eingetreten waren. In weiteren Untersuchungen gelang ein Entscheid auf folgende Weise: Durch Abbau hergestelltes Mesopyrrochlorin (*202*) wurde verglichen mit Meso-pyrrochlorin, das auf drei verschiedenen Wegen (*376*), (*128*), (*211*) aus Pyrroporphyrin erhalten worden war. Es ergab sich, daß alle vier Meso-pyrrochlorine schon spektroskopisch verschieden sind und sich nicht ineinander überführen lassen (*243*). Dieser Befund war kaum anders zu deuten, als daß in diesen vier Meso-pyrrochlorinen die vier möglichen Strukturisomeren vorliegen, wie dies in den Formelbildern S. 581 zum Ausdruck gebracht ist.

Ein bemerkenswertes Ergebnis hatte der in der Folge gezogene Vergleich (*243*) von durch Abbau (*216*) und von synthetisch gewonnenem (*376*) Meso-phyllochlorin. Es war nur *ein* synthetisches Meso-phyllochlorin darstellbar, das spektroskopisch, chemisch und auch bei der



I (1,2-Dihydro-) II (3,4-Dihydro-)

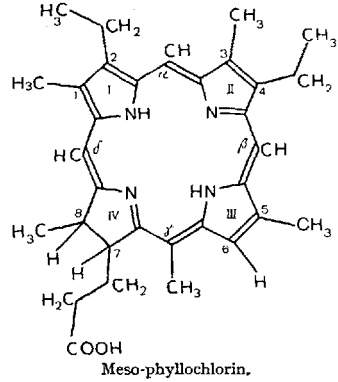
III (5,6-Dihydro-) IV (7,8-Dihydro-)

Die 4 isomeren Meso-pyrrochlorine.

I, II und III sind die drei synthetisch erhaltenen Iso-meso-pyrrochlorine, IV ist das durch Abbau erhaltene natürliche Mesopyrrochlorin. Die Anordnung der Kern-Doppelbindungen in diesen Formeln könnte auch noch anders geschrieben werden.

Totaloxydation dem durch Abbau erhaltenen Meso-phyllochlorin entsprach. Der einzige Unterschied der beiden Meso-phyllochlorine wurde im Beugungsbild nach DEBYE-SCHERRER gefunden; er konnte seinen Grund nur in der Asymmetrie der Verbindung natürlicher Herkunft haben. Eine Racemisierung unter den Bedingungen der WOLFF-KISHNER-Reaktion bei 100° führte denn auch zur Übereinstimmung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme unter Erhaltung aller anderen bereits identischen Eigenschaften.

Damit ergibt sich für das natürliche Meso-phyllochlorin, dessen Isomere noch unbekannt sind, die folgende Konstitutionsformel:



Meso-phyllochlorin.

Eine Übertragung dieses Vergleichs auf höhere Chlorine führte wider Erwarten *nicht* zu einem analogen Ergebnis (*243*). Der Übergang von Porphin zu natürlichem (racemischem) Phorbin (7,8-Dihydro-porphin) ist also bisher nur mit Phylloporphyrin durchführbar und die Annahme liegt nahe, daß dessen γ-CH_3-Gruppe dafür ausschlaggebend ist. Andererseits kommt aber bei aufbauenden Reaktionen gerade der Phylloporphyrinstruktur eine besondere Bedeutung zu, wie dies im vorhergehenden bei der Synthese des Pähoporphyrins a_5 (vgl. S. 576) gezeigt worden ist.

H. FISCHER und Mitarbeiter haben denn auch versucht, vom Meso-phyllochlorin ausgehend, die Synthese des Phäoporphyrins a_5 in der Reihe der grünen Verbindungen zu wiederholen. H. FISCHER und F. GERNER (*246*), (*247*) gelang die Oxydation der γ-Methylgruppe des Meso-phyllochlorins zur γ-Formylgruppe. Das auf diese Weise synthetisch zugängliche Meso-purpurin 3, das mit dem durch Abbau gewonnenen Präparat übereinstimmte, konnte von H. FISCHER und M. STRELL (*253*) durch Blausäureanlagerung in das (unbeständige) γ-Oxynitril und dieses nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten in die γ-Glykolsäure übergeführt werden, die merkwürdigerweise weder im Spektrum, noch im Mischschmelzpunkt der Methylester von durch Abbau erhaltenem Meso-isochlorin e_4 zu unterscheiden war. Die Reduktion der γ-Glykolsäure führte dann zu Isochloroporphyrin e_4 und daneben zu Meso-isochlorin e_4†.

Analog dem Vorgehen bei der Synthese des Phäoporphyrins a_5 wurde dann versucht, Meso-isochlorin e_4-dimethylester-Fe-komplexsalz mit

† Der Nachweis der Bildung von Meso-isochlorin e_4 ist bisher auf den spektroskopischen Befund beschränkt. Es ist indessen anzunehmen, daß ein künftiger größerer Materialeinsatz seine einwandfreie Identifizierung ergeben wird.

Dichloräthyläther über den 6-Aldehyd zu 9-Oxy-desoxo-meso-methylphäophorbid a umzusetzen und die 9-Oxy-verbindung zum Keton, dem Meso-methylphäophorbid a, zu oxydieren. Die erste dieser beiden Umsetzungen führte zu einem Gemisch, aus dem die gewünschte 9-Oxy-desoxo-verbindung in krystallisierter Form zu isolieren war. Deren Dehydrierung gelang schließlich mit Chinon in Eisessig. H. FISCHER und F. GERNER (*256*) erhielten so das Meso-methylphäophorbid a, das durch direkten Vergleich mit Material natürlicher Herkunft und durch die Überführbarkeit in Phäoporphyrin a_5 identifiziert werden konnte. Damit war die Synthese des Phäoporphyrins a_5 auf die Reihe der grünen Dihydro-phorbine übertragen und im Prinzip die Synthese von (racemischem) Meso-chlorophyll a verwirklicht worden.

Die Synthese der Chlorophylle a und b selbst wird durch den Umstand kompliziert, daß das Endprodukt der Umsetzungen in jedem Falle eine Vinylgruppe in 2-Stellung und in der b-Reihe dazu eine Aldehydgruppe in 3-Stellung aufweisen muß. Es ist deshalb von besonderem Interesse, die Möglichkeiten der Einführung solcher Gruppen (bzw. stabiler Vorstufen derselben) in die 2- und 3-Stellung der grünen Verbindungen zu kennen.

Im Vordergrund stand die Einführung eines Acetylrests in 2-Stellung, da sich dieser in eine Vinylgruppe umwandeln läßt. Diese beiden Umsetzungen sind in der Porphinreihe seit langem bekannt [vgl. z.B. (*126*), (*219*)]; sie gewannen an Bedeutung, als H. FISCHER und A. OESTREICHER (*244*) die prinzipielle Erhaltung der 2-Vinylgruppe beim Übergang von 2-Vinyl-isochloroporphyrin e_4 in 2-Vinyl-phäoporphyrin a_5 auf dem bereits mehrfach geschilderten Wege (vgl. oben) feststellen konnten[1]. In der Reihe der grünen Verbindungen gelang zuerst die Acetylierung von 2-Desvinyl-pyrophäophorbid a zu 2-Acetyl-pyrophäophorbid a (*244*), dann die Dehydrierung von 2-α-Oxy-meso-pyrophäophorbid a zu 2-Acetyl-pyrophäophorbid a (*254*) und schließlich die Acetylierung von 2-Desvinyl-chlorin e_6-trimethylester zu 2-Acetyl-chlorin e_6-trimethylester (*254*); die letztgenannte Acetylierung ist von besonderer Bedeutung, weil der 2-Acetyl-chlorin-e_6-trimethylester sowohl direkt über die 2-α-Oxyverbindung in Chlorin-e_6-trimethylester (*214*) als auch durch Ringschluß in 2-Acetyl-methylphäophorbid a überführbar ist, das seinerseits über die 2-α-Oxyverbindung in Methylphäophorbid a übergehen kann (*234*). Die Synthese von Chlorophyll a ist damit auf die Synthese von 2-Desvinyl-chlorin e_6 zurückgeführt.

[1] Die 2-Vinylgruppe wird bei diesen Umwandlungen in eine 2-Oxäthylgruppe verwandelt, so daß das Endprodukt 2-Oxäthyl-phäoporphyrin a_5 ist; es gelingt aber, den 2-Oxäthylrest durch Erhitzen im Hochvakuum in den 2-Vinylrest zurückzuverwandeln. Das so entstehende 2-Vinyl-phäoporphyrin a_5 ist bisher allerdings nur spektroskopisch nachgewiesen worden.

Die Acetylierung von 2-Desvinyl-phyllochlorin (dargestellt aus 2-Vinyl-phylloporphyrin natürlicher Herkunft) führte erwartungsgemäß zu 2,6-Diacetyl-phyllochlorin (*248*); analog konnte aus 2-Desvinyl-isochlorin e_4 das 2,6-Diacetyl-isochlorin e_4 erhalten werden.

Es lag nahe, die Folge der aufbauenden Reaktionen, wie sie zur Synthese des Phäoporphyrins a_5 und des Meso-phäophorbids a geführt hatten, schließlich mit der Einführung eines Acetylrests in 2-Stellung und dessen Umwandlung in eine Vinylgruppe zu kombinieren, womit in der Reihe der grünen Verbindungen eine erste Synthese von Chlorophyll a zu verwirklichen sein sollte.

H. FISCHER und F. GERNER (*256*) haben zunächst eine Partialsynthese, die von durch Abbau gewonnenem Isochlorin e_4 ausgeht, versucht. Dessen Dimethylester-Fe-komplexsalz wurde mit asymmetrischem Dichloräthyläther in Gegenwart von Zinntetrabromid umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich in geringer Menge der 6-Formyl-isochlorin-e_4-dimethylester isolieren. Da ein Ringschluß zu 9-Oxy-desoxo-methylphäophorbid a, das zum Methylphäophorbid a hätte oxydiert werden können, nicht eingetreten war, wurde die gleiche Umsetzung mit dem 2-Carbinol bzw. der 2-Acetylverbindung des Isochlorin-e_4-dimethylesters versucht. Nach dem vorläufigen spektroskopischen Befund scheint in diesen Fällen die gewünschte Umsetzung zum 2-Carbinol bzw. zur 2-Acetylverbindung des 9-Oxydesoxo-methylphäophorbids a einzutreten. Eine Sicherstellung dieses vorläufigen Befundes würde nach dem Vorausgegangenen die Synthese von Chlorophyll a auf jene des 2-Acetyl-isochlorins e_4 zurückführen.

Die Synthese des 2-Acetyl-isochlorins e_4 erscheint nach den früheren Ausführungen möglich, und zwar über die Stufen des 2-Desäthyl-phylloporphyrins und seines natürlichen (7,8-) Chlorins. Folgerichtig hat deshalb A. TREIBS in Fortsetzung der Arbeiten H. FISCHERS diese Synthese begonnen (*395*). Das 2-Desäthyl-phylloporphyrin konnte ringsynthetisch gewonnen und mit aus Chlorin e_6 dargestelltem Material identifiziert werden. Da die γ-Methyl-Substitution der natürlichen Phylloporphyrine die 7,8-Addition von Wasserstoff begünstigt (vgl. S. 582), gelang weiter seine Überführung in das „natürliche" 2-Desäthyl-phyllochlorin. Über den nächsten Schritt, wie er durch die entsprechende Synthese in der Porphyrinreihe vorgezeichnet war (vgl. S. 578), hat M. STRELL (*374*) berichtet. An teilsynthetischem Material gelang die Oxydation der γ-Methylgruppe des 2-Desvinyl-phyllochlorins zum γ-Formyl-2-desvinyl-phyllochlorin, dessen Identität mit durch Abbau gewonnenem Material sichergestellt werden konnte.

Der weitere Weg zum 2-Acetyl-isochlorin e_4 ist gemäß den Formelbildern S. 578 vorgezeichnet. Es darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß die Umsetzungen in der Reihe der natürlichen grünen

Verbindungen zumeist erheblich schwieriger zu verwirklichen sind als bei den Porphyrinen. Da schon die Synthese des 2-Acetyl-isochloroporphyrins e_4 nur äußerst schwer gelang und bisher nur auf schwachen Füssen steht (vgl. Anmerkung auf S. 577), und auch der Übergang von 2-Acetyl-isochlorin e_4 natürlicher Herkunft zu 2-Acetyl-9-oxy-desoxomethylphäophorbid a noch nicht als gesichert gelten kann (vgl. S. 584), erscheint es heute noch als verfrüht, daß es „nur größerer Mengen von Material bedürfen wird, um auf diesem Wege die Totalsynthese des Chlorophylls zu vollenden" (*257*) (1945). Es gilt vielmehr, noch erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden[1], und es ist denkbar, daß bei der Durchführung einer ersten Synthese von Chlorophyll a von dem oben vorgezeichneten Wege abgewichen werden muß.

Für die Synthese von Chlorophyll b ist die Einführung einer Aldehydgruppe in 3-Stellung erforderlich. Im Hinblick darauf seien die von H. FISCHER und Mitarbeitern unternommenen Versuche der Einführung und Umwandlung dieses Restes kurz erwähnt. Die Einführung einer Aldehydgruppe in β-Stellung mit Dichlormethyläthyläther wurde zuerst in der Porphyrinreihe versucht und gelang dort bei den leicht zugänglichen, in 6-Stellung unsubstituierten Monocarbonsäuren Pyrro- und Phylloporphyrin (*179*), (*199*). Die 6-Formylgruppe ließ sich über das Oxim in das 6-Nitril umwandeln oder durch Blausäureanlagerung in das 6-Oxynitril überführen, das seinerseits in das 6-Glykolsäureamid oder in das 6-Essigsäureamid übergehen kann. Die Übertragung der Umsetzung mit Dichlormethyläthyläther auf Isochloroporphyrin e_4 hat dann die Synthese des Phäoporphyrins a_5 ermöglicht (vgl. S. 578f.).

In der Reihe der grünen Verbindungen scheint die direkte Einführung einer Formylgruppe in 6-Stellung schon bei den einfacheren Monocarbonsäuren, wie z. B. dem Meso-phyllochlorin, nicht glatt zu gehen. Die Umsetzung mit Dichlormethyläther verläuft dort anders, es bildet sich mit Meso-phyllochlorin und auch mit Meso-isochlorin e_4 der 6-Methyläther [$-CH_2-O-CH_3$, (*247*)], der im Falle des Meso-isochlorins e_4 in das 6-Carbinol und weiter durch Oxydation in das 6-Formyl-meso-isochlorin e_4 überführbar war. Die Eigenschaften dieser Verbindung lassen allerdings an der angenommenen Konstitution manche Zweifel; diese scheinen durch die Reaktionsbereitschaft der 6-ständigen Formylgruppe mit dem benachbarten γ-Essigsäurerest bedingt zu sein, wofür spricht, daß diese Reaktionsbereitschaft zur Bildung des isocyclischen Seitenrings und damit zur Synthese des Mesochlorophylls a ausgenützt werden konnte (vgl. S. 582f.).

Da dieser Umstand bei der Einführung einer Aldehydgruppe in 3-Stellung wegfällt, so sollte diese sowohl bei den Porphyrinen als auch

[1] Privatmitteilung von A. TREIBS an E. WIEDEMANN.

bei den Phorbinen gelingen und damit in absehbarer Zeit auch die Synthese von Chlorophyll b ermöglichen.

Ein für die Synthese der Chlorophylle wichtiges Problem ist die Umwandlung des *Porphin*kerns in den *Phorbin*kern, also die Addition zweier Wasserstoffatome in 7,8-Stellung, in einem späteren Stadium der Synthese, weil ein Aufbau in der Porphyrinreihe im allgemeinen leichter und mit besseren Ausbeuten möglich ist, als in der Phorbinreihe. Da die älteren Methoden der Kernhydrierung sehr energische Bedingungen erfordern und deshalb kaum auf höhere Porphyrine anwendbar sind, haben H. FISCHER und Mitarbeiter versucht, Porphyrine mit Osmiumtetroxyd in 7,8-Diole überzuführen und diese zu den 7,8-Dihydroverbindungen, also den natürlichen Phorbinen, zu reduzieren (*231*), (*251*).

Wegweisend für derartige Versuche war die Beobachtung, daß zumindest eines der beiden Wasserstoffatome in 7,8-Stellung locker gebunden ist und leicht durch Chlor oder Brom ersetzt werden kann (*236*), (*238*); so entsteht bei der Oxydation mit Hydroperoxyd und Salzsäure aus Meso-methylphäophorbid a unter gleichzeitiger Bildung einer Oxygruppe das 7,8-Monochlor-oxy-meso-methylphäophorbid a, das mit alkoholischer Lauge in 7,8-Dioxy-meso-chlorin e_6 überführbar ist.

Einfacher gebaute Porphyrine scheinen in der Tat durch Osmiumtetroxyd in cis-β,β'-dioxy-Derivate der Phorbinreihe überführbar zu sein, wie aus ihrem Spektrum, ihrer Benzoylierbarkeit, sowie ihrer Überführbarkeit in entsprechende Äthylenoxyde zu folgern ist; die Anlagerung der Oxygruppen erfolgt aber leider nicht einheitlich an Pyrrolkern IV. Da außerdem bei komplizierter gebauten Porphyrinen Nebenreaktionen nicht zu vermeiden sind, dürfte dieser interessanten Methode doch nicht die anfangs erwartete Bedeutung zukommen.

IV. Weitere Chlorophyllfarbstoffe.

A. Purpurine und Chlorovioline.

Diese Verbindungen sind bisher nicht besprochen worden, weil sie für die Strukturermittlung und die Synthese der Chlorophylle nur von indirekter Bedeutung sind. Sie haben ihre Bezeichnung auf Grund ihrer Lösungsfarbe erhalten, die bei den Purpurinen von Olivbraun über Rotbraun bis Rotviolett spielt und bei den Chloroviolinen bis ins Blauviolett reicht. Diese Lösungsfarben sind durch eine besondere, abweichende Lage und Intensitätsverteilung der Absorptionsbanden gegenüber den Phorbinen bedingt, deren Klasse sie angehören.

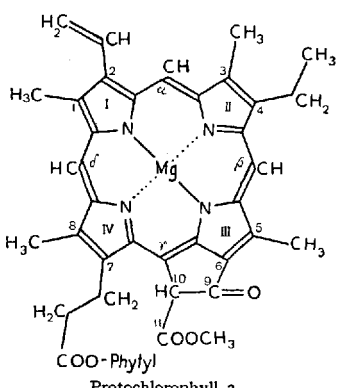
Die von J. B. CONANT und Mitarbeitern (*105*) bis (*121*) entdeckten Purpurine sind später von H. FISCHER und Mitarbeitern (*154*), (*156*), (*202*), (*203*), (*212*), (*215*), (*221*), (*225*), (*226*), (*228*), (*237*), (*246*), (*250*), (*252*) in ihrer Struktur aufgeklärt und durch die Auffindung zahlreicher

weiterer Vertreter dieser Körperklasse, die zum Teil als Iso- und Neopurpurine zu bezeichnen waren, als reguläre Derivate des Chlorophylls erkannt worden. Zufolge ihres in 7,8-Stellung hydrierten Kerngerüsts sind sie den Phorbinen bzw. Chlorinen an die Seite zu stellen. Sie lassen sich nach M. STRELL (*370*), (*370a*) durch die ihnen allen eigentümliche zusätzliche Doppelbindung weiter charakterisieren, die in γ-Stellung zu den Phorbinring-Doppelbindungen konjugiert angeordnet ist. Bei den Neopurpurinen und Chloroviolinen kommt eine Ringbildung der γ-Seitenkette mit dem Propionsäurerest in 7-Stellung dazu.

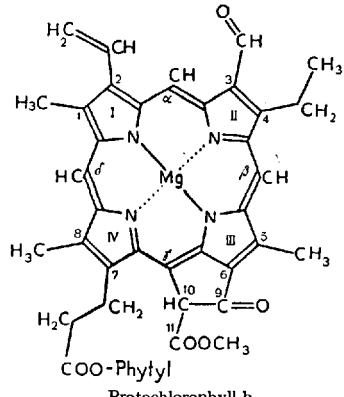
Die Umwandlungen in der Purpurin- und Chloroviolin-Reihe verlaufen im allgemeinen in komplizierter Weise, weshalb ihre Aufklärung mühevoll gewesen ist. Für den näher daran Interessierten sei auf die zuletzt von H. FISCHER und M. STRELL (*281*) gegebene Zusammenfassung verwiesen, die eine nähere Erörterung in der vorliegenden Übersicht entbehrlich macht.

B. Protochlorophyll.

Etiolierte Pflanzen und Samenhäute enthalten ein grünliches Pigment, das beim Belichten dieser Pflanzenteile in Chlorophyll übergeht. Dieses „Protochlorophyll" ist zuletzt von K. NOACK und W. KIESSLING (*303*) bis (*305*), sowie von A. SEYBOLD (*323*), (*325*), (*326*) näher untersucht worden. Die von diesen Autoren mitgeteilten experimentellen



Protochlorophyll a
$C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$



Protochlorophyll b
$C_{55}H_{68}O_6N_4Mg$

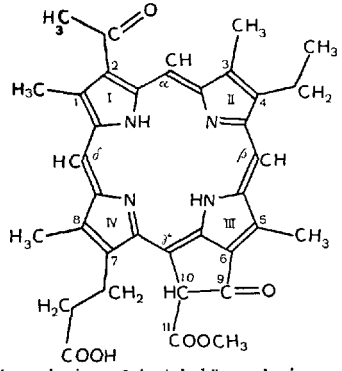
Daten, insbesondere die Charakterisierung der Umwandlungsprodukte von Protochlorophyll als Porphyrine durch K. NOACK und W. KIESSLING, haben A. STOLL und E. WIEDEMANN veranlaßt, die Auffassung zu vertreten, das die nach A. SEYBOLD wie Chlorophyll in zwei Komponenten auftretenden Protochlorophylle a und b mit den mit Phytol veresterten Magnesiumkomplexen der 2-Vinyl-phäoporphyrine a_5 und b_6 identisch sein dürften (*368*).

Diese Auffassung war zunächst für Protochlorophyll a in einer Arbeit von H. FISCHER, H. MITTENZWEI und A. OESTREICHER (*273*) durch die Identifizierung des Protophytochlorintrimethylesters von K. NOACK mit 2-Vinyl-chloroporphyrin e_6-trimethylester sicherzustellen. In der Folge haben H. FISCHER und A. OESTREICHER (*274*) mit der Partialsynthese des 2-Vinyl-phäoporphyrins a_5 aus 2-Vinyl-isochloroporphyrin e_4 natürlicher Herkunft einen wichtigen Beitrag an die Synthese des Protochlorophylls a geleistet.

In späteren Untersuchungen von A. SEYBOLD und K. EGLE (*325*) sowie A. SEYBOLD (*326*) ist im Hinblick auf die relativ große Ähnlichkeit der Spektren von Protochlorophyll a und b die Möglichkeit diskutiert worden, daß das Protochlorophyll b die 3-Aldehydgruppe in reduzierter Form (z. B. als $-CH_2OH$-Gruppe) enthalten könnte.

C. Bacteriochlorophyll.

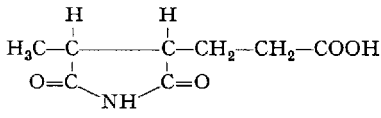
Die Thio- und Athiorhodaceen (Purpurbakterien) weisen nach C. S. FRENCH (*15*) bis (*18*) ein dem Chloroplastin der grünen Pflanzen analoges Chromoproteid auf, bei dessen Spaltung an Stelle von Chlorophyll Bacteriochlorophyll erhalten wird. Dieses schon seit langem bekannte Pigment ist zuletzt von K. NOACK und E. SCHNEIDER (*306*), sowie von H. FISCHER und J. HASENKAMP (*182*) näher untersucht worden, wobei eine weitgehende Analogie zu Chlorophyll a festzustellen war. Das Ergebnis der letztgenannten Untersuchungen gipfelte in der Identifizierung des aus Bacteriophäophorbid durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig und anschließender Reoxydation gebildeten Bacterio-phäoporphyrins mit 2-Acetyl-phäoporphyrin a_5; dieser Befund, durch eine Untersuchung C. B. VAN NIELS [erwähnt in (*368*), (*300a*), (*300b*), (*301*)] sichergestellt, klärte die Substituentenanordnung des Bacteriochlorophylls auf: sie entspricht jener des Chlorophylls a bis auf die 2-Stellung vollständig, wo nämlich das Bacteriochlorophyll an Stelle einer Vinylgruppe eine *Acetyl*gruppe trägt:



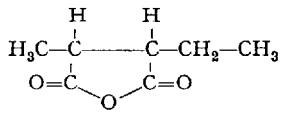
Bacterio-phäoporphyrin = 2-Acetyl-phäoporphyrin a_5 $C_{35}H_{34}O_6N_4$

Die weitere Untersuchung des Bacteriochlorophylls durch H. FISCHER und R. LAMBRECHT (*270*) hatte die Aufklärung seiner Kernstruktur zum Ziel. Die analytischen Befunde wiesen darauf hin, daß sein Kerngerüst wasserstoffreicher als das der Chlorophylle sei. Auch war Bacteriomethylphäophorbid mit Sauerstoff in Schwefelsäure zu 2-Acetyl-phäophorbid a dehydrierbar; die quantitative Umsetzung verbrauchte etwas mehr als 0,5 Mol O_2, ohne daß Porphyrin isolierbar war. Aus diesem Befund ist die Zusammensetzung des Bacteriochlorophylls als 2-Desvinyl-2-acetyl-*dihydro*-chlorophyll a hergeleitet worden. Zur weiteren Überprüfung dieser Annahme stellten H. FISCHER, W. LAUTSCH und K.-H. LIN (*214*) aus Chlorin e_6-trimethylester über das 2-Bromwasserstoff-addukt den 2-α-Oxy-chlorin-e_6-trimethylester und aus diesem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Pyridin den 2-Acetyl-chlorin e_6-trimethylester dar, der sich, ebenso wie das daraus dargestellte 2-Acetyl-methylphäophorbid a, mit den entsprechenden Dehydrierungsprodukten des Bacteriochlorophylls als identisch erwies. Weitere Analogien, z. B. in bezug auf die Phytolestergruppe, die Umwandlung in Purpurin usw. wurden dann von H. FISCHER, R. LAMBRECHT und H. MITTENZWEI (*271*) erbracht, während die Linksdrehung des 2-Acetyl-methylphäophorbids a aus Bacteriochlorophyll die gleiche Konfiguration wie bei Chlorophyll wahrscheinlich machte. H. FISCHER, H. MITTENZWEI und D. B. HEVER (*233*) konnten dann Dehydro-bacterio-phäophorbid a über 2-Acetyl-chlorin e_6 und 2-α-Oxy-chlorin e_6 in Chlorin e_6 und damit (vgl. S. 576) in Chlorophyll a überführen.

Aufzuklären blieb noch die Stellung der beiden Kernwasserstoffatome, die das Bacteriochlorophyll zusätzlich besitzt. H. MITTENZWEI (*299*) hat hierzu die schon bei Chlorophyll bewährte Methode der Untersuchung der Produkte des oxydativen Totalabbaus herangezogen und konnte wahrscheinlich machen, daß dabei neben optisch aktivem Hämotricarbonsäureimid (vgl. S. 572) das Anhydrid der D-α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure gebildet wird, das nur aus dem Kern II des Bacteriochlorophylls entstanden sein konnte:



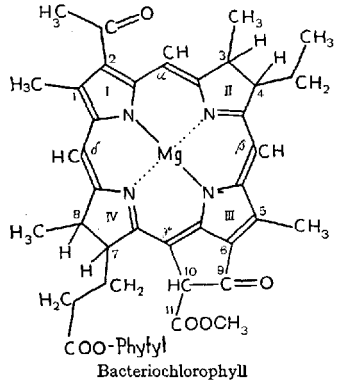
Hämotricarbonsäureimid
(aus Kern IV)



Anhydrid der α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure
(aus Kern II)

Damit war nicht nur die Identität des Kerns IV in Chlorophyll und Bacteriochlorophyll, sondern auch der Ort der beiden, dem Bacteriochlorophyll zusätzlich eigenen Wasserstoffatome bestimmt: Sie befinden

sich in 3,4-Stellung an Pyrrolkern II. Die Formel des Bacteriochlorophylls war also wie folgt zu schreiben:



Bacteriochlorophyll
$C_{55}H_{74}O_6N_4Mg$

Diese Formel kann unter Berücksichtigung einer fortlaufenden Konjugation der Kerndoppelbindungen nur in zwei Varianten geschrieben werden, zwischen denen vielleicht einmal entschieden werden kann. Dasselbe gilt für die gegenwärtige Schreibweise der Chlorophylle (vgl. die Formeln S. 572), sofern bei ihnen im Hinblick auf die Struktur des Bacteriochlorophylls eine Doppelbindung zwischen der 3- und 4-Stellung postuliert wird.

D. Chlorophyllfarbstoffe noch unbekannter Konstitution.

Ein noch nicht näher definierter Chlorophyllfarbstoff, der sowohl dem Chlorophyll als auch dem Bacteriochlorophyll nahezustehen scheint und wie diese phasepositiv ist, wurde von P. METZNER (*298*) in den Chlorobakterien festgestellt. Die nähere Untersuchung dieses Pigmentes steht — wohl wegen der Schwierigkeiten der Materialbeschaffung — noch aus.

H. H. STRAIN (*369*) hat in neueren Arbeiten mitgeteilt, daß die Chlorophylle a und b reversibel in zwei weitere Chlorophylle a' und b' überführbar seien, in denen das Carbonyl C_9 enolisiert vorliege. Diese Arbeiten seien mit der Bemerkung referiert, daß sich die Angaben des Autors lediglich auf spektroskopische Beobachtungen stützen und daß bisher kein chemischer Beweis für die Existenz weiterer Formen der Chlorophylle erbracht werden konnte.

V. Schlußbemerkung.

Mit dieser Berichterstattung über die Chlorophylle a und b ist versucht worden, anschließend an eine allgemeine Übersicht den gegen-

wärtigen Stand der Forschung (Frühjahr 1951) zu referieren. Bei dem Umfang des Stoffes war es aber unvermeidlich, die Darstellung auf das Wesentliche zu beschränken und viele Befunde von geringerer Bedeutung nur zu streifen oder sogar unerwähnt zu lassen. Aus dem gleichen Grunde mußte es unterbleiben, auf methodische Einzelheiten einzugehen, trotzdem diese oftmals für den Ausfall des Experiments entscheidend waren. Der für Chlorophyll interessierte Leser ist bei der Kompliziertheit des Stoffes, namentlich in methodischer Hinsicht, ohnehin genötigt, die Originalliteratur zu Rate zu ziehen. Das beigegebene Literaturverzeichnis möge dies erleichtern.

Literatur.

a) Chloroplastin.

1. Albers, V. M., and H. V. Knorr: Absorption Spectra of Single Chloroplasts in Living Cells, in the Region from 664 mμ to 704 mμ. Plant Physiol. **12**, 833 (1937).
2. Anson, M. L.: The Denaturation of Proteins by Detergents and Bile Salts. Science **90**, 256 (1939).
3. — On Lubimenko Extracts of Chlorophyll-Protein. Science **93**, 186 (1941).
4. Baas Becking, L. M. G.: The State of Chlorophyll in the Plastids. Proc. VI. Int. Bot. Kongr. Amsterdam II, S. 265 (1935).
5. —, and E. A. Hanson: Note on the Mechanism of Photosynthesis. Proc. Acad. Wet. Amsterdam **40**, 752 (1937).
6. Beams, H. W., and R. L. King: The Effect of Centrifugation on Plant Cells. Bot. Rev. **5**, 132 (1939).
7. Beck, W. A.: Der Chloroplastin-Symplex und die Bildung von Chlorophyll. Protoplasma **27**, 530 (1937).
8. Böhm, J. A.: Beiträge zur näheren Kenntnis des Chlorophylls. Sitzgsber. Wiener Akad. Wiss. **22**, 479 (1856).
9. Bot, G. M.: The Chemical Composition of the Chloroplast Granules (Grana) in Relation to their Structure. Chron. Bot. **7**, 66 (1942).
10. Comar, C. L.: Chloroplast Substance of Spinach Leaf. Bot. Gaz. **104**, 122 (1942).
11. Doutreligne, J.: Note sur la Structure des Chloroplastes. Proc. Acad. Wet. Amsterdam **38**, 886 (1935).
12. Du Buy, H. G., and M. W. Woods: Evidence for the Evolution of Phytopathogenic Viruses from Mitochondria and their Derivatives. Phytopathology **33**, 766 (1943).
13. Fishman, M. M., and L. S. Moyer: Electrophoresis of the Chlorophyll-Protein-Complex. Science **95**, 128 (1942).
14. — — The Chlorophyll-Protein-Complex. I. Electrophoretic Properties and Isoelectric Point. J. Gen. Physiol. **25**, 755 (1942).
15. French, C. S.: The Chromoproteins of Photosynthetic Bacteria. J. of Biol. Chem. **123**, 37 (1938).
16. — The Chromoproteins of Photosynthetic Purple Bacteria. Science **88**, 60 (1938).
17. — The Pigment-Protein Compound in Photosynthetic Bacteria. I. The Extraction and Properties of Photosynthin. J. Gen. Physiol. **23**, 469 (1940).

18. FRENCH, C. S.: The Pigment-Protein Compound in Photosynthetic Bacteria. II. The Absorption Curves of Photosynthin from Several Species of Bacteria. J. Gen. Physiol. **23**, 483 (1940).
19. —, A. S. HOLT, R. D. POWELL and M. L. ANSON: The Evolution of Oxygen from Illuminated Suspensions of Frozen, Dried and Homogenized Chloroplasts. Science **103**, 505 (1946).
20. FREY-WYSSLING, A.: Der Aufbau der Chlorophyllkörner. Protoplasma **29**, 279 (1937).
21. —, u. K. MÜHLETHALER: Über den Feinbau der Chlorophyllkörner. Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **94**, 179 (1949).
22. GRANICK, S.: Isolation of Chloroplasts from Higher Plants. Amer. J. Bot. **25**, 558 (1939).
23. —, and K. R. PORTER: The Structure of the Spinach Chloroplast as Interpreted with the Electron Microscope. Amer. J. Bot. **34**, 545 (1947).
24. GODNEV, T., and S. V. KALISHEVICH: Chlorophyll Concentration in Chloroplasts of Mnium medium. C. R. Acad. Sci. USSR **27**, 832 (1940).
25. HANSON, A. E., A. D. J. MEEUSE, W. F. H. M. MOMMAERTS and L. M. G. BAAS BECKING: A Note on the Chlorophyll Contents of the Granum. Cron. Bot. **4**, 104 (1938).
26. HEITZ, E.: Gerichtete Chlorophyllscheiben als strukturelle Assimilationseinheiten der Chloroplasten. Ber. dtsch. bot. Ges. **54**, 362 (1936).
27. — Untersuchungen über den Bau der Plastiden. I. Die gerichteten Chlorophyllscheiben der Chloroplasten. Planta **26**, 134 (1936).
28. HUBERT, B.: The physical State of Chlorophyll in the living Plastid. Rec. Trav. bot. néerl. **32**, 323 (1936).
29. KATZ, E., and E. C. WASSINK: Infrared Absorption Spectra of Chlorophyllous Pigments in Living Cells and in Extracellular States. Enzymologia **7**, 97 (1939).
30. KAUTSKY, H.: Chlorophyllfluoreszenz und Kohlensäureassimilation. VII. KAUTSKY, H., und R. HORMUTH: Die Abhängigkeit des Verlaufs der Fluoreszenzkurven grüner Blätter vom Sauerstoffdruck. Biochem. Z. **291**, 285 (1937).
31. — Chlorophyllfluoreszenz und Kohlensäureassimilation. VIII. KAUTSKY, H., und R. EBERLEIN: Apparatur zur photographischen Registrierung von zeitlichen Fluoreszenzintensitätsänderungen. Biochem. Z. **302**, 137 (1939).
32. KUHN, R., u. H.-J. BIELIG: Über Invertseifen I; Die Einwirkung von Invertseifen auf Eiweißstoffe. Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1080 (1940).
33. LEPESCHKIN, W. W.: Some Aspects of the State of Chlorophyll in Chloroplasts. Plant Physiol. **24**, 175 (1949).
34. LUBIMENKO, W. N.: De l'Etat de la Chlorophylle dans les Plastes. C. R. Acad. Sci. Paris **173**, 365 (1921).
35. — Les Pigments des Plastes et leur Transformation dans les Tissus vivants de la Plante. Rev. gén. Bot. **39**, 547, 619, 698 (1927).
36. — Les Pigments des Plastes et leur Transformation dans les Tissus vivants de la Plante. Rev. gén. Bot. **40**, 23, 88, 146, 226, 303, 372 (Bibliographie) (1927).
37. MENKE, W.: Über den Feinbau der Chloroplasten. Kolloid-Z. **85**, 256 (1938).
38. — Untersuchung der einzelnen Zellorgane von Spinatblättern auf Grund präparativ-chemischer Methodik. Z. Bot. **32**, 273 (1938).
39. — Physikalisches und Chemisches der Chloroplasten-Struktur (Vortrag). Ber. dtsch. bot. Ges. **56**, 1 (1938).

40. Menke, W., u. H. J. Küster: Dichroismus und Doppelbrechung vergoldeter Chloroplasten. Protoplasma **30**, 283 (1938).
41. — Untersuchungen über das Protoplasma grüner Pflanzenzellen. I. Isolierung von Chloroplasten aus Spinatblättern. Z. physiol. Chem. **257**, 43 (1938).
42. —, u. E. Koydl: Direkter Nachweis des lamellaren Feinbaus der Chloroplasten. Naturwiss. **27**, 29 (1939).
43. — Über den Zustand der Carotinoide in den Plastiden. Naturwiss. **28**, 31 (1940).
44. — Untersuchungen über das Protoplasma grüner Pflanzenzellen. II. Der Chlorophyllgehalt der Chloroplasten aus Spinatblättern. Z. physiol. Chem. **263**, 100 (1940).
45. — Untersuchungen über das Protoplasma grüner Pflanzenzellen. III. Der Gehalt der Spinat-Chloroplasten an Kalium, Magnesium, Calcium und Phosphor. Z. physiol. Chem. **263**, 104 (1940).
46. — Untersuchungen über den Feinbau des Protoplasmas mit dem Universal-Elektronen-Mikroskop. Protoplasma **35**, 115 (1940).
47. —, u. E. Jacob: Untersuchungen über das Protoplasma grüner Pflanzenzellen. IV. Die Lipoide der Spinat-Chloroplasten. Z. physiol. Chem. **272**, 227 (1942).
48. — Dichroismus und Doppelbrechung der Plastiden. Biol. Zbl. **63**, 326 (1943).
49. Mestre, H.: The Green Pigments of the Plastid. Thesis. Stanford University 1929.
50. — The Investigations of the Pigments of the Living Photosynthetic Cell. Contrib. to Marine Biol., Stanford **1930**, 170.
51. Metzener, P.: Über den Bau der Chloroplasten. Ber. dtsch. bot. Ges. **55**, 16 (1937).
52. Mommaerts, W. F. H. M.: Some Chemical Properties of the Plastid-Granum. Proc. Acad. Sci. Amsterdam **41**, 896 (1938).
53. Moyer, L. S.: The Use of Electrophoresis in the Elucidation of Biological Problems. Trans. Faraday Soc. **36**, 248 (1940).
54. —, and E. Z. Moyer: Electrokinetic Aspects of Surface Chemistry. VII. The Electrophoretic Behaviour of Microscopic Particles in the Presence of Horse, Human or Rabbit Serum. J. of Biol. Chem. **132**, 373 (1940).
55. —, and M. M. Fishman: The Chlorophyll-Protein-Complex. II. Species Relationships in Certain Legumes as Shown by Electric Mobility Curves. Bot. Gaz. **104**, 449 (1943).
56. Neish, A. C.: Studies on Chloroplasts. I. Separation of Chloroplasts, A Study of Factors Affecting their Flocculation and the Calculation of the Chloroplast Content of Leaf Tissue from Chemical Analysis. Biochemic. J. **33**, 293 (1939).
57. Nicolai, M. F. E., and C. Weurman: Some Properties of Chlorophyll-Multifilms. Proc. Acad. Sci. Amsterdam **41**, 904 (1938).
58. Noack, K.: Der Zustand des Chlorophylls in der lebenden Pflanze. Biochem. Z. **183**, 135 (1927).
59. —, u. E. Timm: Vergleichende Untersuchungen der Proteine in den Chloroplasten und im Cytoplasma des Spinatblatts. Naturwiss. **30**, 453 (1942).
60. Priestly, J. H., and A. A. Irving: The Structure of the Chloroplast in Relation to its Function. Ann. of Bot. **21**, 407 (1907).
61. Price, W. C., and R. W. G. Wyckoff: The Ultracentrifugation of the Proteins of Cucumber Viruses 3 and 4. Nature **141**, 685 (1938).

62. REINKE, J.: Die Fluoreszenz des Chlorophylls in den Blättern. Ber. dtsch. bot. Ges. **2**, 265 (1884).

63. — Photometrische Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in den Assimilationsorganen. Bot. Ztg. **44**, 241 (1886).

64. ROBERTS, E. A.: Electron Microscope Studies of Plant Cells and their Contents Showing Structural and Functional Units of less than 100 Ångstroms. Amer. J. Bot. **33**, 231 (1946).

65. ROWINSKI, P.: Su la Natura chimica della Chloroplastina. I. Atti R. Accad. Sci. Torino (Cl. Sci. fisich. mat. natur.) **77** (1) 282 (1942).

66. SEYBOLD, A., u. K. EGLE: Über den physikalischen Zustand des Chlorophylls in den Plastiden. Bot. Arch. **41**, 578 (1940).

67. SMITH, E. L.: Solutions of Chlorophyll-Protein Compounds (Phyllochlorins) extracted from Spinach. Science **88**, 170 (1938).

68. — Chlorophyll as the Prosthetic Group of a Protein in the Green Leaf. Science **91**, 199 (1940).

69. — An Ultracentrifugal Study of the Action of Some Detergents on the Chlorophyll-Protein Compound of Spinach. Amer. J. Physiol. **129**, 466 (1940).

70. —, and E. G. PICKELS: Micelle Formation in Aqueous Solutions of Digitonin. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **26**, 272 (1940).

71. — The Chlorophyll-Protein Compound of the Green Leaf. J. Gen. Physiol. **24**, 565 (1941).

72. — The Action of Sodium Dodecyl Sulfate on the Chlorophyll-Protein Compound of the Spinach Leaf. J. Gen. Physiol. **24**, 583 (1941).

73. —, and E. G. PICKELS: The Effect of Detergents on the Chlorophyll-Protein Compound of Spinach as Studied in the Ultracentrifuge. J. Gen. Physiol. **24**, 583 (1941).

74. — The Chlorophyll-Protein Compound of the green Leaf. Chron. Bot. **7**, 148 (1942).

76. STOLL, A.: Über den chemischen Verlauf der Photosynthese. Naturwiss. **20**, 955 (1932).

77. — Zusammenhänge zwischen der Chemie des Chlorophylls und seiner Funktion in der Photosynthese. Naturwiss. **24**, 53 (1936).

78. —, u. E. WIEDEMANN: Über Chloroplastin. La Chimia e l'Industria **16**, 356 (1938).

79. — — Über Chloroplastin. Atti Congr. int. di Chimica **5**, 206 (1939).

80. — — u. A. RÜEGGER: Zur Kenntnis des Chloroplastins. Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. Basel **1941**, S. 125.

81. —, — Über die Verwandtschaft des Blutfarbstoffs mit dem Blattgrün. Schweiz. med. Wschr. **77**, 664 (1947).

82. —, u. A. RÜEGGER: Unveröffentlicht.

83. — Einführung in die Chemie der Hämine. Experientia **4**, 3 (1948).

84. STRAIN, H. H.: Problems in Chromatography and in Colloid Chemistry Illustrated by Leaf Pigments. J. physic. Chem. **46**, 1151 (1942).

85. STRAUS, W.: Über Chromatophoren. Reinigung und Analyse der Farbstoffträger aus Mohrrüben und Spinatblättern. Helv. chim. Acta **25**, 179 (1942).

86. TIMM, E.: Vergleichende Untersuchung der Proteine in den Chloroplasten und im Cytoplasma des Spinatblatts. Z. Bot. **38**, 1 (1942).

87. TSWETT, M.: Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Ber. dtsch. bot. Ges. **24**, 316 (1906).

88. TSWETT, M.: Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls. Ber. dtsch. bot. Ges. **24**, 385 (1906).
89. WASSINK, E. C., E. KATZ and R. DORRESTEIN: Infrared Absorption Spectra of Various Strains of Purple Bacteria. Enzymologia **7**, 113 (1939).
90. WEIER, E.: The Structure of the Chloroplast. Bot. Rev. **4**, 497 (1938).
91. WURMSER, R., R. LÉVY et G. TESSIER: Etude des Pigments d'une Bactériacée sulfureuse: Chromatium okenii Perty. Ann. Physiol., Physicochim. et Biol. **1**, 298 (1925).

Zusammenfassungen
(in chronologischer Ordnung).

92. WILLSTÄTTER, R., u. A. STOLL: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Springer 1918.
93. LUBIMENKO, W. N.: Fotosintez i chemosintez v rastitel'nom mire. (Photosynthese und Chemosynthese im Pflanzenreich. [Russisch].) Moskau u. Leningrad 1935.
94. FREY-WYSSLING, A.: Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Berlin: Springer 1938.
95. STOLL, A., u. E. WIEDEMANN: Chlorophyll. In Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (Zechmeister), S. 159. Wien: Springer 1938.
96. JOHNSTON, EARL S., and J. E. MYERS: Photosynthesis. Ann. Rev. Biochem. **12**, 473 (1943).
97. STRAIN, H. H.: Chloroplast Pigments. Ann. Rev. Biochem. **13**, 591 (1944).
98a. RABINOWITCH, E. I.: Photosynthesis. I. Interscience Publ. Corp. New York 1945.
98b. — Photosynthesis. II, 1. Interscience Publ. Corp. New York 1951.
99. FRENCH, C. S.: Photosynthesis. Ann. Rev. Biochem. **15**, 397 (1946).
100. WASSINK, E. C.: Photosynthesis. Ann. Rev. Biochem. **17**, 559 (1948).
101. FRANCK, J., and W. E. LOOMIS: Photosynthesis in Plants. The Jowa State College Press 1949.

b) Chlorophyll
(einschließlich der weiteren Chlorophyllfarbstoffe).

102. ARONOFF, S.: Chlorophyll. Bot. Rev. **16**, 525 (1950).
103. BORODIN, J.: Über Chlorophyll-Krystalle. Bot. Ztg. **40**, 608 (1882).
104. CALVIN, M., and G. DOROUGH: The Possibility of a Triplet State Intermediate in Photooxydation of a Chlorin. J. Amer. Chem. Soc. **70**, 699 (1948).
105. CONANT, J. B., and J. F. HYDE: The Thermal Decomposition of the Magnesium-free Compounds. J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3668 (1929).
106. — — Reduction and Catalytic Hydrogenation. J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1233 (1930).
107. —, and W. W. MOYER: Products of the Phase Test. J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3013 (1930).
108. —, J. F. HYDE, W. W. MOYER and E. M. DIETZ: The Degradation of Chlorophyll and Allomerized Chlorophyll to Simple Chlorins. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 359 (1931).
109. —, S. E. KAMERLING and C. C. STEELE: The Allomerisation of Chlorophyll. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1615 (1931).
110. —, E. M. DIETZ, C. F. BAILEY and S. E. KAMERLING: The Structure of Chlorophyll a. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2382 (1931).

111. STEELE, C. C.: The Mechanism of the Phase Test. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3171 (1931).
112. CONANT, J. B., and S. E. KAMERLING: Evidence as to Structure from Measurements of Absorption Spectra. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3522 (1931).
113. —, E. M. DIETZ and T. H. WERNER: The Structure of Chlorophyll b. J. Amer. Chem. Soc. **53**, 4436 (1931).
114. — — Structure Formulae of the Chlorophylls. Nature **131**, 131 (1933).
115. —, and C. F. BAILEY: Transformations Establishing the Nature of the Nucleus. J. Amer. Chem. Soc. **55**, 795 (1933).
116. —, and K. F. ARMSTRONG: The Esters of Chlorin e. J. Amer. Chem. Soc. **55**, 829 (1933).
117. —, and E. M. DIETZ: The Position of the Methoxyl Group. J. Amer. Chem. Soc. **55**, 839 (1933).
118. —, and B. F. CHOW: The Measurements of Oxydation-Reduction Potentials in Glacial Acetic Acid Solutions. J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3745 (1933).
119. DIETZ, E. M., and W. F. ROSS: The Phäopurpurins. J. Amer. Chem. Soc. **56**, 159 (1934).
120. —, and T. H. WERNER: Nuclear Isomerism of the Porphyrins. J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2180 (1934).
121. CONANT, J. B., B. F. CHOW and E. M. DIETZ: Potentiometric Titration in Acetic Acid Solution of the Basic Groups in Chlorophyll Derivatives. J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2185 (1934).
122. FISCHER, F. G.: Die Konstitution des Phytols. Liebigs Ann. **464**, 69 (1928).
123. —, u. K. LÖWENBERG: Die Synthese des Phytols. Liebigs Ann. **475**, 183(1929).
124. FISCHER, H., u. A. TREIBS: Über Aetioporphyrine aus Blatt- und Blutfarbstoff-Porphyrinen. Liebigs Ann. **466**, 188 (1928).
125. —, u. H. HELBERGER: Über Rhodine und Verdine. Liebigs Ann. **466**, 243 (1928).
126. —, u. K. ZEILE: Synthese des Hämatoporphyrins, Protoporphyrins und Hämins. Liebigs Ann. **468**, 98 (1928).
127. —, G. HUMMEL u. A. TREIBS: Über Acetate der Porphyrine und Hämine und über die Konstitution des Rhodoporphyrins. Liebigs Ann. **471**, 65 (1929).
128. —, u. H. HELBERGER: Synthese von Chlorinen. Liebigs Ann. **471**, 285 (1929).
129. —, u. A. SCHORMÜLLER: Synthese dreier Pyrroporphyrine, eines Rhodoporphyrins sowie Pyrro-ätioporphyrins und Deuteroporphyrins. Liebigs Ann. **473**, 211 (1929).
130. —, u. R. BÄUMLER: Über Phäo- und Phyllerythro-porphyrine. Liebigs Ann. **474**, 65 (1929).
131. —, H. K. WEICHMANN u. K. ZEILE: Synthesen der Porphin-monopropionsäuren VI, III und I, sowie Überführung von Pyrroporphyrin in Porphinmonopropionsäure III. Liebigs Ann. **475**, 241 (1929).
132. —, u. O. MOLDENHAUER: Über Chlorin e und davon abgeleitete Chloro-porphyrine. Liebigs Ann. **478**, 54 (1930).
133. —, A. MERKA u. E. PLÖTZ: Verhalten von Chlorophyllderivaten gegen Jodwasserstoff-Eisessig und gegen Schwefelsäure. Liebigs Ann. **478**, 283 (1930).
134. —, K. PLATZ, H. HELBERGER u. H. NIEMER: Synthese einer Porphin-tripropionsäure, ihres Chlorins und Rhodins sowie über Koprorhodin und Ätiochlorin. Liebigs Ann. **479**, 26 (1930).
135. —, H. BERG u. A. SCHORMÜLLER: Synthesen der Chlorophyllporphyrine Rhodo- und Pyrroporphyrin, sowie des Pyrroätioporphyrins. Liebigs Ann. **480**, 109 (1930).
136. —, u. R. BÄUMLER: Über Phäoporphyrine. Liebigs Ann. **480**, 197 (1930).

137. FISCHER, H., u. H. HELBERGER: Synthese eines Phylloporphyrins, Phylloätioporphyrins und einiger Verwandten. Liebigs Ann. **480**, 235 (1930).
138. —, u. O. MOLDENHAUER: Über Phäoporphyrine aus Chlorin e und über Pseudophylloerythrin. Liebigs Ann. **481**, 132 (1930).
139. —, H. GEBHARDT u. A. ROTHAAS: Über Mesochlorin und Oxymesoporphyrine. Liebigs Ann. **482**, 1 (1930).
140. —, u. H. BERG: Synthesen weiterer Pyrroporphyrine. Liebigs Ann. **482**, 189 (1930).
141. —, u. O. SÜS: Überführung von Phäophorbid a in Phylloerythrin. Liebigs Ann. **482**, 225 (1930).
142. —, u. A. SCHORMÜLLER: Synthese der Pyrro-ätioporphyrine I, II, III, IV, VI und VII, sowie eines Dimethyl-diäthylporphins. Liebigs Ann. **482**, 232 (1930).
143. —, O. MOLDENHAUER u. O. SÜS: Über Phyllo- und Pseudo-phylloerythrin. Liebigs Ann. **485**, 1 (1931).
144. — — — Zur Konstitution des Chlorophyll a. Über Phäophorbid, Methylphäophorbid und Chlorin e. Liebigs Ann. **486**, 107 (1931).
145. —, u. H. J. RIEDL: Überführung von Chlorophyll-Pyrroporphyrin in Mesoporphyrin aus Hämin. Liebigs Ann. **486**, 178 (1931).
146. —, L. FILSER, W. HAGERT u. O. MOLDENHAUER: Über neue Entstehungsweisen der Chlorophyllporphyrine und ihre Konstitution. Liebigs Ann. **490**, 1 (1931).
147. —, O. SÜS u. G. KLEBS: Zur Kenntnis von Chlorophyll a. Liebigs Ann. **490**, 38 (1931).
148. —, u. J. RIEDMAIR: Synthese des Desoxo-phylloerythrins, der Grundsubstanz des Chlorophylls. Liebigs Ann. **490**, 91 (1931).
149. —, u. H. K. WEICHMANN: Synthesen von 6-Äthyl-phylloporphyrin und γ-Methyl-mesoporphyrin. Synthetisch-analytische Beiträge zur Kenntnis von Chloroporphyrin e_4 (Phylloporphyrin-6-carbonsäure). Liebigs Ann. **492**, 35 (1931).
150. —, u. H. SIEBEL: Überführung von Chlorin e-trimethylester in Desoxy-pyrophäophorbid. Liebigs Ann. **494**, 73 (1932).
151. —, J. HECKMAIER u. J. RIEDMAIR: Überführung von Desoxo-phylloerythrin und Phylloerythrin in Chloroporphyrin e_5, sowie über Chloroporphyrin e_4. Liebigs Ann. **494**, 86 (1932).
152. —, L. FILSER u. E. PLÖTZ: Über Phäoporphyrin a_6, die Allomerisation des Chlorophylls, sowie über eine neue Methode der Einführung von Magnesium in Chlorophyll-Derivate. Liebigs Ann. **495**, 1 (1932).
153. —, u. J. RIEDMAIR: Synthese des Phylloerythrins. Überführung von Phäoporphyrin a_5 in Phäoporphyrin a_7. Liebigs Ann. **497**, 181 (1932).
154. —, W. GOTTSCHALDT u. G. KLEBS: Über Phäopurpurin 18 und seine Identifikation mit Phyllopurpurin, über Chlorin p_6 und eine neue Darstellungsmethode für Chlorin e-trimethylester. Liebigs Ann. **498**, 194 (1932).
155. —, F. BROICH, ST. BREITNER u. L. NÜSSLER: Über Chlorophyll b. I. Mitteilung. Liebigs Ann. **498**, 228 (1932).
156. —, u. H. K. WEICHMANN: Über komplexe Eisensalze von Chlorophyllporphyrinen und Purpurinen. Liebigs Ann. **498**, 268 (1932).
157. —, u. H. SIEBEL: Über Phäophorbid a, Chlorin e und Chlorophyll a. Liebigs Ann. **499**, 84 (1932).
158. —, u. J. RIEDMAIR: Zur Synthese des Desoxo-phylloerythrins und über Brom-vinyl-pyrrole. Liebigs Ann. **499**, 288 (1932).

159. FISCHER, H., W. SIEDEL u. L. LE THIERRY D'ENNEQUIN: Synthese der vier isomeren Phylloporphyrine. Liebigs Ann. **500**, 137 (1933).
160. —, u. P. PRATESI: Über Pyrrorhodin und einige Derivate. Liebigs Ann. **500**, 203 (1933).
161. —, J. HECKMAIER u. E. PLÖTZ: Über Chlorin e_4, Chlorporphyrin e_5 und Isophäoporphyrin a_5. Liebigs Ann. **500**, 215 (1933).
162. —, u. W. HAGERT: Über Neo-phäoporphyrin a_6, über Oxy-methylphäophorbid, seine Dihydroverbindung und Allophäoporphyrin a_7. Liebigs Ann. **502**, 41 (1933).
163. —, ST. BREITNER, A. HENDSCHEL u. L. NÜSSLER: Über Chlorophyll b. II. Mitteilung. Liebigs Ann. **503**, 1 (1933).
164. —, u. J. RIEDMAIR: Über Iso-phäoporphyrin a_6. Liebigs Ann. **505**, 87 (1933).
165. —, J. HECKMAIER u. W. HAGERT: Über Chloroporphyrin e_7-lacton, über Phäoporphyrin a_7 und ihre Decarboxylierung zu Oxymethylrhodoporphyrin-lacton bzw. Chloroporphyrin e_5. Beiträge zur Chemie der Chloroporphyrine. Liebigs Ann. **505**, 209 (1933).
166. —, A. HENDSCHEL u. L. NÜSSLER: Nachweis des isocyklischen Ringes in Chlorophyll b. III. Mitteilung über Chlorophyll b. Liebigs Ann. **506**, 83 (1933).
167. —, u. J. RIEDMAIR: Über die Aufspaltung von Chlorophyll a und seinen Derivaten durch Diazomethan. Kristallisiertes allomerisiertes Äthylphäophorbid a. Liebigs Ann. **506**, 107 (1933).
168. —, u. E. LAKATOS: Katalytische Hydrierungen in der Chlorophyllreihe. Liebigs Ann. **506**, 123 (1933).
169. —, M. SPEITMANN u. H. METH: Neue Synthese des Desoxo-phylloerythrins sowie einiger Derivate des Phylloporphyrins. Liebigs Ann. **508**, 154 (1934).
170. —, J. RIEDMAIR u. J. HASENKAMP: Über Oxo-porphyrine: Ein Beitrag zur Kenntnis der Feinstruktur von Chlorophyll a. Liebigs Ann. **508**, 224 (1934).
171. —, u. J. HECKMAIER: Überführung von Phäoporphyrin a_5 in Phäoporphyrin a_6 und Neo-phäoporphyrin a_6. Liebigs Ann. **508**, 250 (1934).
172. —, u. J. EBERSBERGER: Über Mesorhodin und seinen Übergang zu Chlorophyll-porphyrinen sowie Oxydation des Phylloerythrins. Liebigs Ann. **509**, 19 (1934).
173. —, E. LAKATOS u. J. SCHNELL: Katalytische Hydrierungen in der Chlorophyllreihe. Liebigs Ann. **509**, 201 (1934).
174. —, u. G. SPIELBERGER: Teilsynthese des Chlorophyllids a. Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada. V. Quimica Biologica Pura y Aplicada. Madrid 1934.
175. — — Teilsynthese des Chlorophyllids a. Liebigs Ann. **510**, 156 (1934).
176. —, J. HECKMAIER u. TH. SCHERRER: Über Oxydationsprodukte von Phäophorbid a und Phäoporphyrin a_5. Liebigs Ann. **510**, 169 (1934).
177. —, u. ST. BREITNER: Über Chlorophyll b. Überführung von Rhodinporphyrin g_7 in Rhodinporphyrin g_8. IV. Mitteilung über Chlorophyll b. Liebigs Ann. **510**, 183 (1934).
178. — — Über Chlorophyll b. V. Mitteilung über Chlorophyll b. Liebigs Ann. **511**, 183 (1934).
179. —, u. A. SCHWARZ: Synthese des 6-Formyl-pyrroporphyrins und des 6-Formyl-phylloporphyrins. Liebigs Ann. **512**, 239 (1934).
180. —, u. J. HASENKAMP: Neue Erkenntnisse in der Feinstruktur des Chlorophyll a. Liebigs Ann. **513**, 107 (1934).
181. —, u. G. SPIELBERGER: Teilsynthese von Äthylchlorophyllid b, sowie über 10-Äthoxy-methylphäophorbid b. Liebigs Ann. **515**, 130 (1935).

182. FISCHER, H., u. J. HASENKAMP: Über die Konstitution des Farbstoffes der Purpurbacterien und über 9-Oxy-desoxophäoporphyrin a_3. Liebigs Ann. **515**, 148 (1935).
183. —, u. ST. BREITNER: Über Chlorophyll b. Nachweis der Formylgruppe in 3-Stellung. VI. Mitteilung über Chlorophyll b. Liebigs Ann. **516**, 61 (1935).
184. —, u. S. BÖCKH: Über die Synthese einiger Chlorophyllporphyrine. Liebigs Ann. **516**, 177 (1935).
185. —, u. J. GRASSL: Weiterer Beitrag zur Feinstruktur von Chlorophyll b. VII. Mitteilung über Chlorophyll b. Liebigs Ann. **517**, 1 (1935).
186. —, u. H. MEDICK: Über die Einwirkung von Diazoessigester auf einige Chlorophyllderivate. Liebigs Ann. **517**, 245 (1935).
187. —, u. H.-J. HOFMANN: Synthese des Desoxo-phyllerythro-ätioporphyrins. Liebigs Ann. **517**, 274 (1935).
188. —, u. W. ROSE: Synthesen der β-freien Desoxo-phylloerythrine-1,2,3,4 und eines isomeren Desoxo-phylloerythrins. Liebigs Ann. **519**, 1 (1935).
189. —, u. J. HASENKAMP: Überführung der Vinylgruppe des Chlorophylls und seiner Derivate in den Oxäthylrest, sowie über Oxo-pyrroporphyrin. Liebigs Ann. **519**, 42 (1935).
190. —, u. A. STERN: Über die Feinstruktur von Chlorophyll a und b. Nachweis von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Liebigs Ann. **519**, 58 (1935).
191. —, u. H. KELLERMANN: Über Isochlorin e_4 und Phyllochlorin. Liebigs Ann. **519**, 209 (1935).
192. —, u. TH. SCHERRER: Über einige Derivate des Oxy-phäoporphyrins a_5. Liebigs Ann. **519**, 234 (1935).
193. —, u. W. SCHMIDT: Teilsynthese des Phäophytins und einiger weiterer Phäophorbid-ester. Liebigs Ann. **519**, 244 (1935).
194. —, u. A. STERN: Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Feinstruktur des Chlorophylls. Liebigs Ann. **520**, 88 (1935).
195. —, u. W. GLEIM: Synthese des Porphins. Liebigs Ann. **521**, 157 (1935).
196. —, u. G. KRAUSS: Synthese des Oxo-rhodoporphyrins, seine Überführung in 1,3,5,8-Tetramethyl-4-äthyl-2-oxäthyl-6-carbonsäure-7-propionsäure-porphin und über Pseudo-verdoporphyrin. Liebigs Ann. **521**, 261 (1936).
197. —, u. ST. BREITNER: Vergleichende Oxydation des Chlorophyllids und einiger Abkömmlinge. Liebigs Ann. **522**, 151 (1936).
198. —, u. S. GOEBEL: Über die aktiven Wasserstoffe bei den Chlorophyllderivaten (V.). Liebigs Ann. **522**, 168 (1936).
199. —, K. MÜLLER u. O. LESCHHORN: Über Keto-phylloporphyrine und ihren Übergang in Desoxo-phyllerythrin-derivate. Liebigs Ann. **523**, 164 (1936).
200. —, u. K. BAUER: Purpurine, Rhodine und Rhodinporphyrine aus Chlorophyll b. Neue Analogien zwischen Chlorophyll a und b. VIII. Mitteilung über Chlorophyll b. Liebigs Ann. **523**, 235 (1936).
201. —, u. H. KELLERMANN: Teilsynthese von Phäoporphyrin a_5 und Phylloerythrin. Liebigs Ann. **524**, 25 (1936).
202. —, K. HERRLE u. H. KELLERMANN: Über Meso-purpurine, Vinylchlorine und ihre Derivate. Liebigs Ann. **524**, 222 (1936).
203. —, u. K. KAHR: Über die Isomerie zwischen Chlorin p_6 und Pseudo-chlorin p_6 und die ihrer Derivate. Festlegung der Pyrrolin-Struktur im Kern III des Chlorophylls. Liebigs Ann. **524**, 251 (1936).
204. —, u. S. GOEBEL: Neue Ringsprengung am Phäophorbid a und am Phäoporphyrin a_5. Liebigs Ann. **524**, 269 (1936).
205. —, u. W. LAUTSCH: Quantitative Dehydrierung von Phäophorbid a. Liebigs Ann. **525**, 259 (1936).

206. FISCHER, H., u. K. HERRLE: Quantitative Dehydrierung von Chlorin-Kupfersalzen mit Sauerstoff. Liebigs Ann. **527**, 138 (1937).
207. —, u. W. LAUTENSCHLAGER: Oxydation und Reduktion der Formylgruppe des Chlorophylls b. Liebigs Ann. **528**, 9 (1937).
208. —, u. W. LAUTSCH: Über Dioxy-chlorine und Dioxy-phorbide. Liebigs Ann. **528**, 247 (1937).
209. — — Teilsynthese von Methylphäophorbid a und Methylphäophorbid b. Liebigs Ann. **528**, 265 (1937).
210. —, u. K. BUB: Über Phäoporphyrinogen a_5, Phylloerythrinogen und Versuche zur Inaktivierung des Chlorophylls und seiner Derivate. Liebigs Ann. **530**, 213 (1937).
211. —, u. K. HERRLE: Über Anhydro-chlorine, Rhodorhodin und katalytische Reduktion von Porphyrinen zu Chlorinen. Liebigs Ann. **530**, 230 (1937).
212. —, u. K. KAHR: Neue Purpurine und Chlorine durch oxydativen Abbau des Chlorophylls. Liebigs Ann. **531**, 209 (1937).
213. —, u. A. WUNDERER: Über Desvinyl-Körper in der Chlorophyll a- und b-Reihe. Liebigs Ann. **533**, 230 (1938).
214. —, W. LAUTSCH u. K. H. LIN: Teilsynthesen von Dehydro-bacterio-phorbid und Dehydro-bacterio-chlorin. Liebigs Ann. **534**, 1 (1938).
215. —, K. KAHR, M. STRELL, H. WENDEROTH u. H. WALTER: Nachtrag zu der Abhandlung „Über neue Purpurine und Chlorine". Liebigs Ann. **534**, 292 (1938).
216. —, u. O. LAUBEREAU: Über die Teilsynthese des Meso-pyrophäophorbids und weitere synthetische Versuche in der Chlorophyllreihe. Liebigs Ann. **535**, 17 (1938).
217. —, u. H. WENDEROTH: Zur Kenntnis von Chlorophyll. Liebigs Ann. **537**, 170 (1939).
218. —, u. C. G. SCHRÖDER: Zur Konstitution der Verdine und über synthetische Rhodine. Liebigs Ann. **537**, 250 (1939).
219. —, A. OESTREICHER u. A. ALBERT: Über Acetyl-rhodin g_7 und einige Vinyl-porphyrine. Liebigs Ann. **538**, 128 (1939).
220. —, u. M. CONRAD: Über Teiloxydation einiger Chlorophyllderivate. Liebigs Ann. **538**, 143 (1939).
221. —, u. M. STRELL: Über Neopurpurine. Liebigs Ann. **538**, 157 (1939).
222. —, H. GUGGEMOS u. A. SCHÄFER: Über 2-Methyl-3,4-diäthyl-pyrrol und 3,4-Diäthyl-pyrrol. Liebigs Ann. **540**, 30 (1939).
223. —, u. ST. F. MCDONALD: Über Vinyl-, Oxäthyl- und Oxo-phylloporphyrin. Liebigs Ann. **540**, 211 (1939).
224. —, u. J. M. ORTIZ-VELEZ: Über 2-α-Oxy-meso-isochlorin e_4-dimethylester und Vinyl-isochloroporphyrin e_4. Liebigs Ann. **540**, 224 (1939).
225. —, u. M. STRELL: Über Isopurpurine und Neopurpurine. Liebigs Ann. **540**, 232 (1939).
226. —, u. C. G. SCHRÖDER: Synthese des Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-anhydrids und über synthetische Rhodine und Verdine. Liebigs Ann. **541**, 196 (1939).
227. —, u. E. STIER: Über γ-Formyl-pyrroporphyrin. Liebigs Ann. **542**, 224 (1939).
228. —, u. M. STRELL: Teilsynthesen in der Chlorin- und Purpurinreihe. Liebigs Ann. **543**, 143 (1940).
229. —, E. STIER u. W. KANNGIESSER: Totalsynthese von Phäoporphyrin a_5. Liebigs Ann. **543**, 258 (1940).
230. —, u. W. KANNGIESSER: Synthese von Desoxophyllerythrinderivaten, eines Iso-mesoporphyrins und eines Iso-rhodins. Liebigs Ann. **543**, 271 (1940).

231. FISCHER, H., u. H. ECKOLDT: Überführung von Porphyrinen in Dioxy-chlorine durch Einwirkung von Osmiumtetroxyd. Liebigs Ann. **544**, 138 (1940).
232. —, u. H. WENDEROTH: Optisch aktives Hämotricarbonsäureimid aus Chlorophyll. Liebigs Ann. **545**, 140 (1940).
233. —, H. MITTENZWEI u. D. B. HEVÉR: Überführung von Dehydrobacteriophäophorbid a in Chlorophyll a. Liebigs Ann. **545**, 154 (1940).
234. —, u. A. OESTREICHER: Neue Teilsynthesen von Methylphäophorbid a aus Chlorin e_6-triester. Liebigs Ann. **546**, 49 (1940).
235. —, u. E. A. DIETL: Einige neue Reaktionen des Pyrroporphyrins. Liebigs Ann. **547**, 86 (1941).
236. —, u. W. KLENDAUER: Über die Chlorierungs- und Nitrierungsreaktion bei Porphyrinen und Chlorinen. Liebigs Ann. **547**, 123 (1941).
237. —, u. H. GIBIAN: Über einige neue Derivate von Purpurin 18. Liebigs Ann. **547**, 216 (1941).
238. —, u. E. A. DIETL: Über Chlorderivate von Chlorophyllporphyrinen, Phorbiden und Chlorinen. Liebigs Ann. **547**, 234 (1941).
239. —, u. J. MITTERMAIR: Neue Reaktionen von Formylporphyrinen. Liebigs Ann. **548**, 147 (1941).
240. —, u. H. GIBIAN: Über die Hydrierung von Vinyl- zu Mesoverbindungen mit Hydrazinhydrat. Liebigs Ann. **548**, 183 (1941).
241. —, u. H. WALTER: Über Phorbid- und Chlorinaldehyde und ihre Umsetzungen. Liebigs Ann. **549**, 44 (1941).
242. —, u. H. GADEMANN: Über Kondensationsprodukte von Pyrrolen mit Propiolsäure und Brenztraubensäure. Liebigs Ann. **550**, 196 (1942).
243. —, u. H. GIBIAN: Racemisierung von Chlorophyllderivaten. Liebigs Ann. **550**, 208 (1942).
244. —, u. A. OESTREICHER: Über die Einführung des Acetylrestes in 2-Desvinylpyrophäophorbid a und über die Teilsynthese von Vinyl-phäoporphyrin a_5. Liebigs Ann. **550**, 252 (1942).
245. —, u. H. GIBIAN: Übergang von der Chlorophyll b- in die a-Reihe. Liebigs Ann. **552**, 153 (1942).
246. —, u. F. GERNER: Über Purpurin 3, seine Mesoverbindung und einige Derivate. Liebigs Ann. **553**, 67 (1942).
247. — — Teilsynthese des 6-Formyl-meso-iso-chlorin e_4. Liebigs Ann. **553**, 146 (1942).
248. —, u. F. BALÁŽ: Über Desvinyl-phyllochlorin, seine Teilsynthese und die des 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorins. Liebigs Ann. **553**, 166 (1942).
249. — — Synthetische Versuche mit Mesophyllochlorin. Liebigs Ann. **555**, 81 (1943).
250. —, u. H. PFEIFFER: Purpurin 7-lacton-äthyläther, ein Allomerisationsprodukt von Chlorophylid a. Liebigs Ann. **555**, 94 (1943).
251. — — Oxydation von Porphyrinen und Chlorinen mit Osmiumtetroxyd. Liebigs Ann. **556**, 131 (1944).
252. — — Nachtrag zur Arbeit: Purpurin 7-lacton-äthyläther, ein Allomerisationsprodukt von Chlorophyllid a. Liebigs Ann. **556**, 154 (1944).
253. —, u. M. STRELL: Totalsynthese des Meso-pyrrochlorin-γ-glycolsäure-dimethylesters. Liebigs Ann. **556**, 224 (1944).
254. —, F. GERNER, W. SCHMELZ u. F. BALÁŽ: Über die Einführung von Substituenten in β-Stellung bei Pyrrolen und Pyrrolfarbstoffen. Liebigs Ann. **557**, 134 (1944).
255. —, F. BALÁŽ, F. GERNER u. M. KÖNIGER: Teilsynthese von 6-Cyanmeso-isochlorin e-dimethylester und einige weitere Umsetzungen bei Chlorophyllderivaten. Liebigs Ann. **557**, 163 (1944).

256. FISCHER, H., u. F. GERNER: Teilsynthese von Meso-methylphäophorbid a und von 9-Oxy-desoxo-meso-methylphäophorbid a. Über Chlor-meso-chlorine. Liebigs Ann. **559**, 77 (1948).
257. — — Teilsynthese von Meso-phäophorbid a und 10-Oxy-meso-phäophorbid a. Naturwiss. **33**, 59 (1946).
258. —, Zur Kenntnis des Phylloerythrins. Z. physiol. Chem. **96**, 292 (1916).
259. —, u. H. HILMER: Zur Kenntnis des Phylloerythrins. II. Z. physiol. Chem. **143**, 1 (1925).
260. —, u. R. HESS: Vorkommen von Phylloerythrin in Rindergallensteinen. Z. physiol. Chem. **187**, 133 (1930).
261. —, A. TREIBS u. K. ZEILE: Über den Mechanismus der Eiseneinführung in Porphyrine und Isolierung von krystallisierten Hämen. Z. physiol. Chem. **195**, 1 (1931).
262. —, u. A. HENDSCHEL: Über Phyllobombycin und den biologischen Abbau der Chlorophylle. Z. physiol. Chem. **198**, 33 (1931).
263. — — Über Phyllobombycin und Probophorbide. Z. physiol. Chem. **206**, 255 (1932).
264. — — Gewinnung von Chlorophyllderivaten aus Elephanten- und Menschen-Exkrementen. Z. physiol. Chem. **216**, 57 (1933).
265. — — Gewinnung von Phäophorbid a aus Seidenraupenkot. Z. physiol. Chem. **222**, 250 (1933).
266. —, u. CH. E. STAFF: Versuche zur Synthese von Porphyrinen mit ungesättigten Seitenketten und einige Umsetzungen vinylsubstituierter Pyrrole, insbesondere mit Diazomethan und Diazoessigester. Z. physiol. Chem. **234**, 97 (1935).
267. —, u. F. STADLER: Gewinnung von Dihydropyrophäophorbid a und Pyrophäophorbid b aus Schafskot. Z. physiol. Chem. **239**, 167 (1936).
268. —, u. L. BEER: Über Formyl-pyrroporphyrin und Formyl-deutero-porphyrin. Z. physiol. Chem. **244**, 31 (1936).
269. —, u. H.-J. HOFMANN: Aufspaltung von Azlactonen durch Einwirkung von Diazomethan-Methylalkohol, sowie durch Alkoholat in Analogie zum Verhalten des Chlorophylls und seiner Derivate. Z. physiol. Chem. **245**, 139 (1937).
270. —, u. R. LAMBRECHT: Über Bacteriochlorophyll a. (Vorläufige Mitteilung.) Z. physiol. Chem. **249**, 1 (1937).
270a. —, u. H. HÖFELMANN: Über Pyrroline, Opso-pyrrol-aldehyd und eine neue Synthese der Iso-neoxantho-bilirubin-säure. Z. physiol. Chem. **151**, 187 (1938).
271. — — u. H. MITTENZWEI: Über Bacterio-chlorophyll. 2. Mitteilung. Z. physiol. Chem. **253**, 1 (1938).
272. —, u. R. LAMBRECHT: Verhalten von Chlorophyllderivaten gegen Chlorophyllase. Z. physiol. Chem. **253**, 253 (1938).
273. —, H. MITTENZWEI u. A. OESTREICHER: Über Protochlorophyll und Vinyl-phäoporphyrin a_5. Z. physiol. Chem. **257**, IV (1939).
274. —, u. A. OESTREICHER: Über Protochlorophyll und Vinylporphyrine. Z. physiol. Chem. **262**, 243 (1940).
275. —, H. KELLERMANN u. F. BALÁŽ: Über die Bromierung der Ester von Meso-isochlorin e_4 und Mesochlorin e_6. Ber. dtsch. Chem. Ges. **75**, 1778 (1942).

FISCHER, H.: Zusammenfassende Referate.

276. FISCHER, H.: Über Chlorophyll a. Liebigs Ann. **502**, 175 (1933).
277. — Chlorophyll a. J. Chem. Soc. Lond. **1934**, 245.
278. — Chlorophyll. Mikrochem. **1936**, 67. (Festschrift HANS MOLISCH.)

279. FISCHER, H.: Chlorophyll. Chem. Reviews **20**, 41 (1937).
280. — Chlorophyll. Forschg. u. Fortschr. **21**, 14 (1945).
281. —, and M. STRELL: Naturfarbstoffe IV, Chlorophyll. Fiat Rev. of German Science **39**, 141 (1947).
282. —, u. H. ORTH: Die Chemie des Pyrrols, Bd. I: 1934; Bd. II/1: 1937; Bd. II/2 (bearbeitet von H. FISCHER und A. STERN): 1940. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
283. GRANICK, S.: Protoporphyrin 9 as a Precursor of Chlorophyll. J. of Biol. Chem. **172**, 717 (1948).
284. —, and R. KETT: Magnesium Protoporphyrin as a Precursor of Chlorophyll in Chlorella. J. of Biol. Chem. **175**, 333 (1948).
285. — The Pheoporphyrin Nature of Chlorophyll c. J. of Biol. Chem. **179**, 505 (1949).
286. — Magnesium Vinyl Pheoporphyrin a_5, another Intermediate in the Biologic Synthesis of Chlorophyll. J. of Biol. Chem. **183**, 713 (1950).
287. HAGENBACH, A., F. AUERBACHER u. E. WIEDEMANN: Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphinfarbstoffen und über einige mögliche Beziehungen zu ihrer Konstitution. Helv. phys. Acta **9**, 3 (1936).
288. JOSLYN, M. A., and G. MACKINNEY: The Rate of Conversion of Chlorophyll to Pheophytin. J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1132 (1938).
289. KNORR, H. V., and V. M. ALBERS: Spectroscopic Studies of the Simpler Porphyrins. II. J. Chem. Phys. **9**, 197 (1941).
290. KÜSTER, W.: Beiträge zur Kenntnis des Bilirubins und Hämins. Z. physiol. Chem. **82**, 463 (1912).
291. LIVINGSTON, R.: Reversible Bleaching of Chlorophyll. J. Phys. Chem. **45**, 1312 (1941).
292. MCBRADY, J. J., and R. LININGSTON: Reversible Photobleaching of Chlorophyll. J. Phys. a. Coll. Chem. **52**, 662 (1948).
293. MACKINNEY, G., and M. A. JOSLYN: The Conversion of Chlorophyll to Pheophytin. J. Amer. Chem. Soc. **62**, 231 (1940).
294. — Criteria for Purity of Chlorophyll Preparations. J. of Biol. Chem. **132**, 91 (1940).
295. — Absorption of Light by Chlorophyll Solutions. J. of Biol. Chem. **140**, 315 (1941).
296. — Plant Pigments. Ann. Rev. Biochem. **9**, 459 (1940).
297. MANNING, W. M., and H. H. STRAIN: Chlorophyll d, a Green Pigment of Red Algae. J. of Biol. Chem. **151**, 1 (1943).
298. METZENER, P.: Über den Farbstoff der grünen Bacterien (Chlorobacterien). Ber. dtsch. bot. Ges. **40**, 125 (1922).
299. MITTENZWEI, H.: Über Bacteriochlorophyll. Z. physiol. Chem. **275**, 93 (1942).
300. MOLISCH, H.: Eine neue mikrochemische Reaktion auf Chlorophyll. Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 16 (1896).
300a. NIEL, C. B. VAN: On the Pigments of the Purple Bacteria. I. Arch. Mikrobiol. **6**, 219 (1935).
300b. — On the Metabolism of the Thiorhodaceae. Arch. Mikrobiol. **7**, 323 (1936).
301. —, and W. ARNOLD: Quantitative Estimation of Bacteriochlorophyll. Enzymologia **5**, 244 (1938).
302. NOACK, K.: Zur Entstehung des Chlorophylls und dessen Beziehung zum Blutfarbstoff. Naturwiss. **17**, 104 (1928).
303. —, u. W. KIESSLING: Zur Entstehung des Chlorophylls und seiner Beziehung zum Blutfarbstoff. Z. physiol. Chem. **182**, 13 (1929).

304. NOACK, K., u. W. KIESSLING: Zur Entstehung des Chlorophylls und seiner Beziehung zum Blutfarbstoff. II. Z. physiol. Chem. **193**, 97 (1930).
305. — — Zur Kenntnis der Chlorophyllbildung. Z. angew. Chem. **44**, 93 (1931).
306. —, u. E. SCHNEIDER: Ein Chlorophyll-artiger Bacterienfarbstoff. Naturwiss. **21**, 835 (1933).
307. PRUCKNER, F., A. OESTREICHER u. H. FISCHER: Rotationsdispersion und scheinbare Inaktivität einiger Chlorophyllderivate. Liebigs Ann. **546**, 41 (1940).
308. — Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. I. Z. physik. Chem. A **180**, 321 (1937).
309. — Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. II. Z. physik. Chem. A **187**, 257 (1940).
310. — Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. III. Absorption der Dioxykörper. Z. physik. Chem. A **188**, 41 (1941).
311. — Isomerie und Absorption bei cyclischen Pyrrolfarbstoffen. IV. Mitteilung zur Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. Z. physik. Chem. A **190**, 101 (1942).
312. ENDERMANN, F.: Betrachtungen über die Struktur der Imido-Porphyrine im Zusammenhang mit den Phtalocyaninen. Z. physik. Chem. A **190**, 129 (1942).
313. PORRET, D., and E. RABINOWITCH: Reversible Bleaching of Chlorophyll. Nature **140**, 321 (1937).
314. RABINOWITCH, E., and J. WEISS: Reversible Oxydation and Reduction of Chlorophyll. Nature **138**, 1098 (1936).
315. — — Reversible Oxydation of Chlorophyll. Proc. Roy. Soc. London A **162**, 251 (1937).
316. — Sorption of Carbon Dioxide by Chlorophyll. Nature **141**, 39 (1938).
317. ROTHEMUND, P.: Protochlorophyll. Cold Spring Harbor Symp. quant. Biol. **3**, 71 (1935).
318. — Porphyrin Studies. III. The Structure of the Porphine Ring System. J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2912 (1939).
319. SACHS, J.: Über das Vorhandensein eines farblosen Chlorophyllchromogens in Pflanzenteilen, welche fähig sind, grün zu werden. Lotos, Prag **9**, 6 (1859).
320. SCHNEIDER, E.: Über das Bacterio-chlorophyll der Purpurbacterien. Cohns Beitr. Biol. Pflanz. **18**, 81 (1930).
321. — Vortrag über chlorophyllartige Farbstoffe bei den Purpurbacterien. Ber. dtsch. bot. Ges. **52**, 96 (1934).
322. — Über das Bacterio-chlorophyll der Purpurbacterien. II. Z. physiol. Chem. **226**, 221 (1934).
323. SEYBOLD, A.: Zur Kenntnis des Protochlorophylls. Planta **26**, 712 (1937).
324. — u. K. EGLE: Zur chromatographischen Methode der Blattpigmente. Planta **29**, 114 (1938).
325. —, — Zur Kenntnis des Protochlorophylls. II. Planta **29**, 119 (1938).
326. — Zur Kenntnis des Protochlorophylls. III. Planta **36**, 371 (1948).
327. — Chromatographie der Blattfarbstoffe. Planta **38**, 601 (1950).
328. SIEDEL, W.: Neuartige Darstellung von α-Oxypyrrolen, Beispiel einer intramolekular gekoppelten Reaktion. Liebigs Ann. **554**, 144 (1943).
329. —, u. F. WINKLER: Oxydation von Pyrrolderivaten mit Bleitetracetat. Neuartige Porphyrinsynthesen. Liebigs Ann. **554**, 162 (1943).
330. — — Über Di-opsopyrro-chinon. Liebigs Ann. **554**, 201 (1943).
331. SMITH, J. H. C.: Organic Compounds of Mg and their Relation to Chlorophyll Formation. J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1492 (1947).
332. — Protochlorophyll, Precursor of Chlorophyll. Arch. of Biochem. **19**, 449 (1948).

333. STEELE, C. C.: Recent Progress in Determining the Chemical Structure of Chlorophyll. Chem. Reviews **20**, 1 (1937).
334. STERN, A., u. G. KLEBS: Calorimetrische Bestimmung bei einfachen und mehrkernigen Pyrrolderivaten. Liebigs Ann. **500**, 91 (1932).
335. — — Calorimetrische Bestimmungen bei einfachen und mehrkernigen Pyrrolderivaten. Liebigs Ann. **504**, 287 (1933).
336. — — Calorimetrische Bestimmungen bei mehrkernigen Pyrrolderivaten. Liebigs Ann. **505**, 295 (1933).
337. —, u. H. WENDERLEIN: Über die Lichtabsorption der Porphyrine. I. Z. physik. Chem. A **170**, 337 (1934).
338. — — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. II. Z. physik. Chem. A **171**, 465 (1934).
339. — — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. III. Z. physik. Chem. A **174**, 81 (1935).
340. — — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. IV. Z. physik. Chem. A **174**, 321 (1935).
341. —, u. H. MOLVIG: Zur Fluoreszenz der Porphyrine. Z. physik. Chem. A **175**, 38 (1935).
342. —, u. H. WENDERLEIN: Über die Lichtabsorption der Porphyrine. V. Z. physik. Chem. A **175**, 405 (1935).
343. — — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VI. Z. physik. Chem. A **176**, 81 (1936).
344. —, u. K. THALMAYER: Zum RAMAN-Spektrum des Pyrrols und einiger Derivate. Z. physik. Chem. B **31**, 403 (1936).
345. —, u. H. MOLVIG: Zur Fluoreszenz der Porphyrine. Z. physik. Chem. A **176**, 209 (1936).
346. —, u. M. DEŽELIČ: Zur Fluoreszenz der Porphyrine. Z. physik. Chem. A **176**, 347 (1936).
347. —, H. WENDERLEIN u. H. MOLVIG: Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VII. Z. physik. Chem. A **177**, 40 (1936).
348. — — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VIII. Z. physik. Chem. A **177**, 165 (1936).
349. —, u. H. MOLVIG: Über die Lichtabsorption der Porphyrine. IX. Z. physik. Chem. A **177**, 365 (1936).
350. —, u. F. PRUCKNER: Über die Lichtabsorption der Porphyrine. X. Z. physik. Chem. A **177**, 387 (1936).
351. —, u. H. MOLVIG: Über die Lichtabsorption der Porphyrine. XI. Z. physik. Chem. A **178**, 161 (1937).
352. —, u. M. DEŽELIČ: Über die Lichtabsorption der Porphyrine. XII. Z. physik. Chem. A **179**, 275 (1937).
353. — — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. XIII. Z. physik. Chem. A **180**, 131 (1937).
354. —, u. F. PRUCKNER: Lichtabsorption und Konstitution einiger Derivate der Chlorophylle. Z. physik. Chem. A **180**, 321 (1937).
355. STOLL, A., u. E. WIEDEMANN: Über die Phasenprobe und die nächsten Abkömmlinge des Chlorophylls. Naturwiss. **20**, 628 (1932).
356. — — Über den Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b. Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. Thun **1932**, 337.
357. — — Der Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b. Naturwiss. **20**, 706 (1932).
358. — — Über die Kernstruktur des Chlorophylls und seine katalytische Hydrierung. Naturwiss. **20**, 791 (1932).

359. STOLL, A., u. E. WIEDEMANN: Über den Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b. Helv. chim. Acta **15**, 1128 (1932).
360. — — Über die Konstitution des Chlorophylls und die Bildung der ihm zugrunde liegenden Dicarbonsäuren. Helv. chim. Acta **15**, 1280 (1932).
361. — — Die Zusammensetzung des Chlorophylls. Helv. chim. Acta **16**, 183 (1933).
362. — — Die optische Aktivität des Chlorophylls. Helv. chim. Acta **16**, 307 (1933).
363. — — Über Chlorophyll a, seine phasepositiven Derivate und seine Allomerisation. Helv. chim. Acta **16**, 739 (1933).
364. — Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten, S. 32ff. Berlin: Springer 1933.
365. — — Die Benzoylverbindungen und Oxime von Methyl-phäophorbid a und Phäophorbid a. Helv. chim. Acta **17**, 163 (1934).
366. — — Die Oxime der Phäophorbide b. Helv. chim. Acta **17**, 456 (1934).
367. — — Die Pyrophäophorbine a und b und ihre Oxime. Helv. chim. Acta **17**, 837 (1934).
368. — — Chlorophyll. Fortschr. Chemie organ. Naturstoffe (ZECHMEISTER) **1**, 159 (1938).
369. STRAIN, H. H., and W. M. MANNING: Isomerization of Chlorophylls a and b. J. Biol. Chem. **146**, 275 (1942). Vgl. auch J. Biol. Chem. **144**, 625 (1942); **148**, 655 (1943).
370. STRELL, M.: Zur Kenntnis der Purpurine. Liebigs Ann. **546**, 252 (1940).
370a. — Zur Kenntnis der Purpurine. Über 10-Oxy-mesophäophorbid a und seine direkte Überführung in Mesopurpurin 7. Liebigs Ann. **550**, 50 (1942).
371. —, u. E. ISCIMENLER: Über Chlorovioline. Liebigs Ann. **553**, 53 (1942).
372. — — Über partielle Verseifung von Estern der Chlorin- und Porphyrin-Reihe. Liebigs Ann. **557**, 175 (1944).
373. — — Über partielle Veresterung in der Chlorin- und Porphyrin-Reihe. Liebigs Ann. **557**, 186 (1944).
374. — Neue Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet. Z. angew. Chem. **62**, 452 (1950).
375. TREIBS, A., u. E. WIEDEMANN: Über Chlorophyll. Liebigs Ann. **466**, 264 (1928).
376. — — Über den Abbau des Chlorophylls durch Alkali. Liebigs Ann. **471**, 146 (1929).
377. — Molekülverbindungen der Porphyrine. Liebigs Ann. **476**, 1 (1929).
378. — Ultraviolettabsorption der Porphyrine. Z. physiol. Chem. **213**, 33 (1932).
379. — Ultraviolettabsorption der Porphyrine. Z. physiol. Chem. **217**, 3 (1933).
380. — Über biologische Abbauprodukte des Chlorophylls in tierischen Konkrementen. Z. physiol. Chem. **220**, 89 (1933).
381. —, u. F. HERRLEIN: Über Verdoporphyrin und den Abbau des Chlorophylls durch Alkali. Liebigs Ann. **506**, 1 (1933).
382. — Sulfoverbindungen von Chlorophyllporphyrinen. Liebigs Ann. **506**, 196 (1933).
383. — Vorkommen von Chlorophyllderivaten im Oelschiefer aus dem oberen Trias. Liebigs Ann. **509**, 103 (1934).
384. — Chlorophyll- und Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten. Beitrag zur Entstehung des Erdöls. Liebigs Ann. **510**, 42 (1934).
385. —, u. P. DIETER: Molekülverbindungen der Pyrrole und Pyrrolfarbstoffe. Liebigs Ann. **513**, 65 (1934).
386. — Chlorophyll- und Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosphoriten. Liebigs Ann. **517**, 172 (1935).

387. TREIBS, A.: Porphyrine in Kohlen. Liebigs Ann. **520**, 144 (1935).
388. —, u. D. DINELLI: Pyrrolderivate mit angegliedertem isocyklischen Ring. Liebigs Ann. **517**, 152 (1935).
389. — — Über die Konstitution des Pyrrolins. Liebigs Ann. **517**, 170 (1935).
390. — Pflanzensubstanzen als Muttersubstanzen des Erdöls. Schr. Geb. Brennstoff-Geol. **1935**, H. 10, S. 121.
391. — Synthesen von Pyrrolen mit angegliedertem isocyklischen Ring. Liebigs Ann. **524**, 285 (1936).
392. — Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. Z. angew. Chem. **49**, 682 (1936).
393. — Chlorophyll. In G. KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. III, S. 1351. Wien: Springer 1932.
394. — Blutfarbstoff und Chlorophyll. In Fortschritt der physiologischen Chemie seit 1929. I. Naturstoffe. 5. Kap. Z. angew. Chem. **47**, 294 (1934).
395. — Synthetische Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet. Z. angew. Chem. **62**, 452 (1950).
396. WEAST, C. A., and G. MACKINNEY: Chlorophyllase. J. of Biol. Chem. **133**, 551 (1940).
397. WENDEROTH, H.: Überführung von Porphyrinen in Isochlorine. Liebigs Ann. **558**, 53 (1947).
398. WEISS, J.: Photochemical Reactions connected with the Quenching of Fluorescence of Dyestuffs by ferrous Ions in Solution. Nature **136**, 794 (1935).
399. WILLSTÄTTER, R., u. W. MIEG: Über eine Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten. Liebigs Ann. **350**, 1 (1906).
400. — Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls. Liebigs Ann. **350**, 48 (1906).
401. —, u. F. HOCHEDER: Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Chlorophyll. Liebigs Ann. **354**, 205 (1907).
402. —, u. W. MIEG: Über die gelben Begleiter des Chlorophylls. Liebigs Ann. **355**, 1 (1907).
403. —, u. A. PFANNENSTIEL: Über Rhodophyllin. Liebigs Ann. **358**, 205 (1907).
404. —, u. M. BENZ: Über krystallisiertes Chlorophyll. Liebigs Ann. **358**, 267 (1907).
405. —, F. HOCHEDER u. E. HUG: Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen. Liebigs Ann **371**, 1 (1909).
406. —, u. H. FRITZSCHE: Über den Abbau von Chlorophyll durch Alkalien. Liebigs Ann. **371**, 33 (1909).
407. —, u. Y. ASAHINA: Oxydation der Chlorophyllderivate. Liebigs Ann. **373**, 227 (1910).
408. —, u. A. OPPÉ: Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen. II. Liebigs Ann. **378**, 1 (1910).
409. —, u. A. STOLL: Über Chlorophyllase. Liebigs Ann. **378**, 18 (1910).
410. —, E. W. MAYER u. E. HÜNI: Über Phytol. I. Liebigs Ann. **378**, 73 (1910).
411. —, u. A. STOLL: Spaltung und Bildung von Chlorophyll. Liebigs Ann. **380**, 148 (1911).
412. —, u. M. ISLER: Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen. III. Liebigs Ann. **380**, 154 (1911).
413. —, u. E. HUG: Isolierung des Chlorophylls. Liebigs Ann. **380**, 177 (1911).
414. —, u. M. UTZINGER: Über die ersten Umwandlungen des Chlorophylls. Liebigs Ann. **382**, 129 (1911).

415. WILLSTÄTTER, R., A. STOLL u. M. UTZINGER: Absorptionsspektra der Komponenten und ersten Derivate des Chlorophylls. Liebigs Ann. **385**, 156 (1911).
416. —, u. Y. ASAHINA: Über die Reduktion des Chlorophylls. I. Liebigs Ann. **385**, 188 (1911).
417. —, u. A. STOLL: Über die Chlorophyllide. Liebigs Ann. **387**, 317 (1911).
418. —, u. M. ISLER: Über die zwei Komponenten des Chlorophylls. Liebigs Ann. **390**, 269 (1912).
419. —, u. L. FORSÉN: Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls. Liebigs Ann. **396**, 180 (1913).
420. —, M. FISCHER u. L. FORSÉN: Über den Abbau der beiden Chlorophyllkomponenten durch Alkalien. Liebigs Ann. **400**, 147 (1913).
421. — — — Die Stammsubstanzen der Phylline und Porphyrine. Liebigs Ann. **400**, 182 (1913).
422. —, u. H. J. PAGE: Über die Pigmente der Braunalgen. Liebigs Ann. **404**, 237 (1914).
423. —, O. SCHUPPLI u. E. W. MAYER: Über Phytol. II. Liebigs Ann. **418**, 121 (1918).
424. —, u. K. SJÖBERG: Über Zink- und Kupferverbindungen des Phäophytins. Z. physiol. Chem. **138**, 171 (1924).
425. —, u. A. STOLL: Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin: Springer 1913.
426. — Über Pflanzenfarbstoffe. Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2831 (1914).
427. —, u. A. STOLL: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Springer 1918.
428. WINTERSTEIN, A., u. G. STEIN: Fraktionierung und Reindarstellung organischer Substanzen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse. I. Anwendungsbereich. Z. physiol. Chem. **220**, 247 (1933).
429. — — Fraktionierung und Reindarstellung organischer Substanzen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse. II. Chlorophylle. Z. physiol. Chem. **220**, 263 (1933).
430. — Fraktionierung und Reindarstellung von Pflanzenstoffen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse. In G. KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, S. 1403. Wien: Springer 1933.
431. —, u. K. SCHÖN: Fraktionierung und Reindarstellung organischer Substanzen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse. III. Gibt es ein Chlorophyll c? Z. physiol. Chem. **230**, 139 (1934).
432. ZEILE, K., u. B. RAU: Über die Verteilung von Porphyrinen zwischen Äther und Salzsäure und ihre Anwendung zur Trennung von Porphyringemischen. Z. physiol. Chem. **250**, 197 (1937).
433. ZSCHEILE, F. P.: The third Component of Chlorophyll. Bot. Gaz. **95**, 529 (1934).
434. — Number of Chlorophyll Components. Bot. Gaz. **103**, 401 (1941).
435. —, and C. COMAR: Influence of Preparative Procedure on the Purity of Chlorophyll Components as Shown by Absorption Spectra. Bot. Gaz. **102**, 463 (1941).

(Abgeschlossen im September 1951.)

Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Basel 13, Sandoz A.G.
Dr.-Ing. E. WIEDEMANN, Basel 13, Sandoz A.G.