

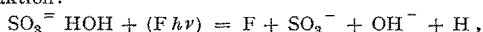
### Über das Auftreten eines metastabilen, aktiven Sauerstoffmoleküls bei sensibilisierten Photooxydationen.

In einer Reihe von interessanten Arbeiten über die sensibilisierte Photooxydation verschiedener Substrate durch fluoreszenzfähige Farbstoffe, ist GAFFRON<sup>1</sup> zu dem Ergebnis gekommen, daß primär das Substrat (Acceptor) „aktiviert“ wird und nicht der Sauerstoff. Die neueren Überlegungen von J. FRANCK<sup>2</sup> haben zu einem tieferen Verständnis dieser Auffassung geführt.

Schon vor einiger Zeit ist der Verfasser zu demselben Ergebnis gelangt, beim Studium der Fluoreszenzlöschung verschiedener fluoreszierender Farbstoffe (Eosin, Uranin, Trypflavin) durch Sulphit und Arsenit im Zusammenhang mit der sensibilisierten Photooxydation dieser Substrate durch molekularen Sauerstoff.

Der Primärprozeß besteht hier darin, daß der Farbstoff ( $F$ ) ein Quant ( $h\nu$ ) absorbiert unter Bildung eines angeregten Zustandes ( $F^*h\nu$ ). Diese angeregten Farbstoffmoleküle können ihre Energie

- a) unter Fluoreszenz als Licht abgeben,
- b) den Quant auf, z. B. das Sulfiton, übertragen in der Reaktion:



welche somit den Elementarprozeß der Fluoreszenzlöschung durch Sulfiton darstellt. Diese Reaktion ist analog dem Elementarprozeß des Elektronenaffinitätsspektrums von FRANCK und HABER<sup>3</sup> mit einem wesentlichen Unterschied, daß nämlich bei der direkten Einstrahlung von Licht während des Elektronensprunges im allgemeinen keine Energie aus der Verschiebung der Kerne gewonnen werden kann (FRANCK-CONDON-Prinzip). Wird aber der Quant — wie in Rkt. (b) — im Stoß zweiter Art durch das angeregte Farbstoffmolekül übertragen, so kann man noch beträchtliche Energien aus der potentiellen Energie der schweren Massen gewinnen. Wir denken dabei in erster Linie an den Gewinn der Hydratationsenergie der gebildeten Ionen ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ); evtl. kann man auch Energie aus einer vorübergehenden Bindung (Adsorption) zwischen Farbstoff und einem der entstehenden Radikale gewinnen. Man versteht auf diese Weise, daß man bei diesen sensibilisierten Reaktionen mit einem kleineren Quant auskommen kann als bei direkter Bestrahlung.

Für den Aktivierungsprozeß besteht aber noch eine andere Möglichkeit. Ist nämlich der Farbstoff imstande, photochemisch Wasserstoffatome (oder ein anderes Radikal) abzu-dissoziieren (diese Photodissoziation kann entweder

<sup>1</sup> H. GAFFRON, Biochem. Z. 264, 251 (1933) — Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1409 (1935) — s. a. K. NOACK, Naturwiss. 14, 385 (1926).

<sup>2</sup> J. FRANCK u. H. LEVI, Z. phys. Chem. B 27, 409 (1935) — Naturwiss. 23, 229 (1935).

<sup>3</sup> J. FRANCK u. F. HABER, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 13 (1931).

direkt erfolgen oder im Stoß zweiter Art mit einem angeregten Farbstoffmolekül als Elementarprozeß der Selbstauslöschung), wie dies FRANCK<sup>1</sup> für das Chlorophyll wahrscheinlich gemacht hat, so kann dann entweder:

a) Wiedervereinigung der Radikale stattfinden (evtl. unter Chemilumineszenz), oder

β) bei Gegenwart von Sauerstoff werden die H-Atome (oder Radikale) vom  $\text{O}_2$ -Molekül weggefangen unter Bildung von  $\text{HO}_2$  (so daß dann die Chemilumineszenz unterbleibt). Das so gebildete  $\text{HO}_2$ -Radikal kann den Acceptor angreifen und damit prinzipiell die Oxydationsreaktion auslösen.

Der eben beschriebene Fall kommt wohl im allgemeinen nicht sehr häufig vor, doch scheint er von Bedeutung zum Verständnis der Kautskyschen Versuche<sup>2</sup> über die im innigen Gemisch mit Trypflavinadsorbat „sensibilisierte“ Oxydation von p-Leukanilin-Silicagel-Adsorbat, wobei man auf eine gasförmige, stark oxydierende Molekelart, von begrenzter Lebensdauer, schließen kann. Nach unserer Auffassung ist es nun das  $\text{HO}_2$ -Radikal, welches die Rolle spielt, die KAUTSKY dem aktiven Sauerstoff zuschreibt.

Es scheint somit möglich, alle Erscheinungen der photo-dynamischen Oxydationen ohne Annahme einer metastabilen aktiven Sauerstoffmodifikation zu erklären, so daß auch diese Reaktionen im Rahmen der allgemeinen Theorie der Autoxydation<sup>3</sup> ihren Platz finden.

London, The Sir William Ramsay Laboratories, University College, den 25. Juli 1935. JOSEPH WEISS.

### Infrarot-Aufnahmen von Chromverbindungen.

Es wurde gefunden, daß die verschiedensten Verbindungen des Chroms (Salze des drei- und sechswertigen Chroms, Perchromate und Chromiäke) ultrarotes Licht im Wellenlängenbezirk von etwa 720 bis etwa 880  $\mu$  reflektieren. Diese Reflexion ist von dem im sichtbaren Teil des Spektrums unabhängig. Einige wenige Chromsalze, wie  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u. a. wirken bei der Aufnahme auf die infrarotempfindliche Platte nicht in demselben Maße. Dieses Verhalten geht anscheinend parallel mit einer mehr oder minder direkten Bindung innerhalb des Moleküls der Chromverbindung.

Da seit etwa 1800 Chromverbindungen in der Malerei eingeführt sind und die meisten Chromsalze Ultrarot reflektieren, so besteht die Möglichkeit, moderne Gemälde sowie sonstige Anstriche mittels der Infrarotphotographie evtl. zu identifizieren bzw. Fälschungen nachzuweisen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt; nähere Einzelheiten werden in der Phot. Ind. mitgeteilt.

Jena, Institut für Mikroskopie und Angewandte Optik, den 31. Juli 1935. J. RZYMKOWSKI.

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 2 auf nebenstehender Spalte.

<sup>2</sup> H. KAUTSKY u. DE BRUIJN, Naturwiss. 19, 1043 (1931) — Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1762 (1932).

<sup>3</sup> Siehe z. B. F. HABER, Naturwiss. 19, 450 (1931) — J. WEISS, Naturwiss. 23, 641 (1935).

## Besprechungen.

FLÜGGE, WILHELM, Statik und Dynamik der Schalen. Berlin: Julius Springer 1934. VII, 240 S. und 98 Abb. 16 cm  $\times$  24 cm. Preis geh. RM 21.—, geb. RM 22.50.

Die meisten Festigkeits- und Stabilitätsrechnungen der Bau- und Maschinentechnik beziehen sich auf stabförmige Konstruktionsteile mit gerader oder gekrümmter Achse, oder auf „Stabwerke“, d. h. Gebilde, die mehr oder weniger zutreffenderweise als aus solchen Stäben zusammengesetzt betrachtet werden. Die zugehörigen Berechnungsmethoden, Ansätze und Endformeln sind im Laufe der Zeit immer stärker entmathematisiert und von mechanischen Begriffen und Vorstellungen durchsetzt worden. Infolgedessen kommt die Tatsache, daß der erste Zugang zu diesen Problemen durch die Durchschlagskraft der mathematischen Schlußweisen eröffnet worden ist, dem rechnenden Ingenieur kaum noch zum Bewußtsein. Da die ge-

nannten Methoden von ihm ständig angewendet werden, so lag es für ihn nahe, ihre Anwendung auch da zu versuchen, wo es sich um ausgesprochen wandförmige Gebilde, ebene oder gekrümmte, handelt. Für die letztgenannten hat sich der aus der mathematischen Elastizitätstheorie stammende Name „Schalen“ eingebürgert. Solche Schalen sind: die Behälter aller Art; Schiffskörper, Unterseebots-Druckkörper, Ballonhüllen; Talsperren (Staumauern), Schalendächer, „Faltwerke“, Schalenkuppeln; Kesseltrommeln, Rohrleitungen; Dampf- und Wasserturbinenläufer, sowie deren Gehäuse; Manometerrohre und vieles andere mehr.

Der erwähnte Versuch, die zugleich genügend sichere und wirtschaftlich beste Formgebung und Dimensionierung solcher wandförmiger Körper einschließlich ihrer Verrippungen mit Hilfe der „Stabformeln“ zu finden, wiederholte sich in fast allen Teilgebieten der Technik und ebenso, mehr oder weniger früh, die Erkenntnis