

miker und Botaniker Dr. med. Wilh. Heinr. Sebast. Bucholtz²¹⁾ (1734—1798), welcher zwei Jahrzehnte lang Goethe chemisch und botanisch beraten hat (vgl. Goethe, Geschichte meiner botanischen Studien, 1831). Dann ist es der Schüler von Bucholtz, Joh. Friedr. Aug. Götting²²⁾ (1753—1809), der vom Provisor der Weimarer Hofapotheke zum ersten Professor der Chemie, Pharmazie und Technologie an der Universität Jena, und zwar in der philosophischen Fakultät avancierte (1789 bis 1809). Nach Göttings Tode wurde wiederum ein Apotheker, Joh. Wolfg. Döbereiner²³⁾ (geb. 13. Dezember 1780 zu Hof, gest. 1849), zum Professor der Chemie nach Jena berufen. Wir feiern also in diesem Jahr die Gedenkfeier des 150. Geburtstages dieses hochbegabten Mannes, der von 1810—1849 eine Zierde der Jenaer Universität war. Nicht allein als Lehrer eines Goethe, sondern auch durch seine wissenschaftliche Lebensbahn ist Döbereiner denkwürdig: vom stellenlosen Apotheker zum Universitätsprofessor, berühmten Entdecker und Erfinder aufzurücken, solches war im vorigen Jahrhundert nur noch einem Davy und einem

²¹⁾ Vgl. dazu: J. Schiff, Hof- und Stadtapotheke in Weimar zur Goethezeit, Pharmaz. Ztg. 72, 551 [1927].

²²⁾ Über Götting s. a. A. Gutbier, Goethe, Großherzog Carl August und die Chemie in Jena, 1926; H. Döbling, Die Chemie in Jena zur Goethezeit, 1928; M. Diersche, Karl August von Weimar und die Chemie, Ztschr. angew. Chem. 41, 622 [1928].

²³⁾ Über Döbereiner vgl. insbesondere: Jul. Schiff, Briefwechsel zwischen Goethe und Joh. Wolfg. Döbereiner, Weimar, 1914; Döbling, s. o., Chemnitius, s. o., Gutbier, s. o.; Fr. Henrich, Ztschr. angew. Chem. 36, 482 [1923]; Jul. Schiff, Pharmaz. Ztg. 74, 588 [1929]; O. Keller, ebenda 74, 585 [1929].

Faraday vergönnt. Einem Faraday war Döbereiner auch darin verwandt, daß er durch seine elektrochemischen Versuche (1821) bereits vor Faraday wesentliche Teile des „Faradayschen Gesetzes“ (1833) über die äquivalenten Mengen der durch denselben Strom zerlegten Stoffe erkannt hatte. Auch darin waren beide ähnlich, daß sie als Idealisten der Wissenschaft dienten und mit den geringsten technischen Mitteln hochwertige geistige Güter produzierten. Es war wohl kein Zufall, daß Faradays klassisches Werk „Chemische Manipulationen“ 1828 in Weimar deutsch herausgegeben wurde, also zur Zeit eines Goethe und Döbereiner. Als letzter chemischer Berater und Mitarbeiter Goethes sei noch Heinr. Wilh. Ferdin. Wackenroder²⁴⁾ (1798—1854) genannt. Ebenfalls aus der Apothekerlaufbahn hervorgegangen, wurde er aus seiner Privatdozentenstellung in Göttingen 1828 nach Jena als außerordentlicher Professor berufen und vertrat hier die pharmazeutische, analytische, gerichtliche Chemie usw. Seit Sommersemester 1829 führte er in seinem Privatlaboratorium regelmäßig „Exercitationes chemicas et chemico-pharmaceuticas practicas in laboratorio“. Bekannt ist noch heute die „Wackenrodersche Flüssigkeit“, bedeutungsvoll für die Folgezeit wurde seine Entdeckung des Carotins in den Möhren (1831), — bekanntlich hat erst Meister Willstätter die Pflanzenfarbstoffe erschöpfend erforscht.

(Fortsetzung folgt)

²⁴⁾ Über Wackenroder, außer den vorigen Quellen, vgl. noch K. Brauer, Goethes Briefwechsel mit Wackenroder, in Ruskas Studien zur Geschichte der Naturwissenschaft (Festgabe E. O. v. Lippmann), S. 159 ff. [1927], sowie Ztschr. angew. Chem. 37, 185 [1924].

Zur Kenntnis der angewandten Photochemie.

Von Dr. W. FRANKENBURGER,

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen a. Rh.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 10. Juni 1930.

(Eingeg. 16. Juli 1930.)

Lange Zeit hindurch sind die photochemischen Prozesse vom Praktiker etwas stiefmütterlich, gewissermaßen als Kuriositäten behandelt worden. Nur auf einem wenn auch gewaltig angewachsenen Spezialgebiet, nämlich dem der Lichtbilderzeugung, haben photochemische Vorgänge ein eifriges Studium erfahren. Eine Schilderung der mannigfachen Fortschritte auf dem so viel verzweigten Feld photographischer Wissenschaft möchte ich aber Berufeneren überlassen¹⁾ und nur auf einige allgemeine Züge der photochemischen Prozesse hinweisen, die mir für die Frage ihrer praktischen Anwendbarkeit wesentlich erscheinen²⁾.

Das quantitative Studium photochemischer Vorgänge und damit auch die Grundlage für ihre allenfallsige praktische Ausnützung hat sich in letzter Zeit im Anschluß an die großen theoretischen Fortschritte der Quanten-Physik und der Spektroskopie beträchtlich entwickelt. Fußend auf dem Einsteinschen photochemischen Äquivalenzgesetz, kann man sich heute schärfer umrissene, auch ins Quantitative gehende Vorstellungen über die Primärvorgänge bei Lichtreaktionen

¹⁾ Vgl. die Vorträge auf der Berliner Tagung der „Deutschen Gesellschaft für photographische Forschung“, insbesondere von Luther, Eggert, Goldberg u. a.

²⁾ Experimentelle Ergebnisse siehe in den Referaten über die Vorträge von Weyde, Klinkhardt u. Zimmermann, diese Ztschr. 43, 585, 586 [1930].

machen und damit die Zergliederung des gesamten Reaktionsgeschehens außerordentlich erleichtern³⁾. Auch die sich mehrenden Aufschlüsse über die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution, zwischen optischen Anregungszuständen und gesteigerter chemischer Reaktionsfähigkeit, die Deutung der Atom- und Molekülspektren, das Studium des Raman-Effektes usw. befördern das Studium der Lichtreaktionen. Dazu kommt die erhebliche Vervollkommenung und Vereinfachung des experimentellen Rüstzeuges, besonders der optischen Hilfsmittel. Schließlich ist noch die Forschungsrichtung in zunehmender Entwicklung, welche sich mit Einwirkungen von Strahlung auf physiologische Vorgänge beschäftigt. Auch hier treten — gerade in der jüngsten Zeit — exakte, vor allem auch nach der physikalischen Seite hin ins Quantitative gehende Arbeitsmethoden mehr und mehr in den Vordergrund.

Abgesehen vom Gebiet der Photographie und Reproduktionstechnik, ist der Anwendungsbereich photochemischer Verfahren noch recht klein. Zwar werden meines Wissens die Bestrahlungsmethoden für gewisse Spezialzwecke, z. B. zur gelinden Polymerisierung von Lederlacken und auch — wie erzählt wird — zur künstlichen Alterung von Likören angewendet — von einigen

³⁾ Vgl. die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Vorträge von Bodenstein u. Sponer.

neueren Prozessen wird noch kurz die Rede sein; immerhin aber waren die großen Gebiete der technischen Chemie den photochemischen Methoden bisher verschlossen.

Diese Tatsache steht in einem merkwürdigen Gegensatz dazu, daß unsere heutige maschinelle und chemische Technik den größten Teil ihres Bedarfs an Stoffen und auch an Energie mit den Produkten photochemischer Vorgänge deckt. Der photochemisch durch die Sonnenstrahlung getriebene Aufbau pflanzlicher Organismen hat zur Aufstapelung ungeheurer Vorräte eingestrahelter Energiemengen in chemisch gebundener Form geführt: auf einem kürzeren Weg zur Kohle, auf einem längeren Umweg — über tierische Organismen — zum Erdöl. Im gleichen Sinn müssen alle pflanzlichen und tierischen Ausgangsstoffe technischer Verfahren als unmittelbar oder mittelbar photochemisch erzeugtes Material gelten.

Warum lohnt es sich nun offenbar so wenig, das gewaltige Strahlungsexperiment der Natur technisch nachzuahmen, also photochemische Verfahren zur Erzeugung chemischer Substanzen im großen Maßstab zu schaffen? Der Grund dafür liegt darin, daß die oben genannten Rohstoffe die ehemals eingestrahelte Strahlungsenergie in enormer Konzentrierung darbieten, während für eine unmittelbare Ausnützung die Lichtenergie nur in recht „verdünntem Zustand“ zur Verfügung steht. Während die auf den Quadratcentimeter der Erdoberfläche im Mittel eingestrahelte Sonnenenergie etwa 0,002 Cal pro Minute beträgt, sind in einem Kubikcentimeter \approx 1,3 g Kohle 12 Cal photochemischer Energie aufgespeichert, welche in kurzer Zeit durch Verbrennung freigemacht zu werden vermögen. Selbst wenn also photochemische Verfahren gefunden würden, welche vom Standpunkt der Energieökonomie aus Hervorragendes leisten, so wären sie doch in dem für die Wirtschaftlichkeit industrieller Prozesse so wichtigen Punkt der Raum-Zeit-Ausbeuten den Verfahren der heutigen Technik grundsätzlich unterlegen. Gilt dies schon für die Anwendung der „kostenlosen“, allerdings zeitlich inkonstanten Sonnenstrahlung, so ist die Unterlegenheit photochemischer Verfahren noch um so ausgeprägter, wenn sie die Verwendung künstlicher Lichtquellen erheischen, welche ja ihrerseits — und zwar mit recht mäßiger Energieausbeute — erst durch Kohle- oder Wasserkraftenergie betrieben werden können.

Vorläufig, d. h. solange die Kohle- und Erdölvorkommen noch unerschöpft sind und Wasserkräfte zur Deckung des Energiebedarfes ausreichen, können also photochemische Verfahren mit den rein chemischen nicht konkurrieren, sofern sie qualitativ dasselbe leisten, d. h. zu den gleichen Produkten führen wie jene.

Wesentlich anders, und zwar erheblich günstiger liegen die Aussichten für solche photochemischen Prozesse, welche sich von den normalen, auch von den katalytisch durchgeführten Dunkelreaktionen durch einen ganz spezifischen Verlauf abheben. Vor allem gilt dies für stark energiespeichernde, endotherme Umsetzungen, die gemäß den chemischen Gleichgewichtsgesetzen ohne Zuführung fremder Energie praktisch überhaupt so gut wie unausführbar sind. So ist z. B. der beim Prozeß der Kohlensäureassimilation vollzogene Energiehub derartig groß, daß seine rein chemische Durchführung ganz außer Betracht kommt. Erst bei sehr großen, technisch nicht verwirklichtbaren Temperaturen wäre die Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Kohlensäuremolekül in nennenswertem

Ausmaß zu erwarten; naturgemäß wäre aber eine Entstehung von Kohlehydraten unter diesen extremen Temperaturbedingungen völlig ausgeschlossen.

Hier kommen nun die charakteristischen Vorteile der Zufuhr strahlender Energie zur Geltung: infolge der ganz spezifischen Lage ihrer Absorptionsspektren besitzen die einzelnen chemischen Substanzen, ja sogar bestimmte Einzelteile vieler Moleküle ein ganz individuelles Aufnahmevermögen für Strahlungsenergie bestimmter Spektralbereiche. Dies ermöglicht es, in entsprechend auswählender Weise den einzelnen Komponenten eines Reaktionsgemisches bzw. bestimmten Gruppen eines Moleküls ganz erhebliche Energiebeträge in Form von Strahlung zuzuführen, ohne dabei die übrigen nennenswert zu beeinflussen. Um ein grobes technisches Analogon zu gebrauchen, handelt es sich also um eine Steigerung des Prinzips der heiß-kalten Reaktionszone bis in molekulare Dimensionen hinein, um eine Steigerung auch in der Beziehung, daß die Größe der so individuell zugeführten Energiebeträge ganz gewaltigen „Temperatursteigerungen“ ihrer Empfänger um viele 10 000 Grade entspricht. Wird nun diese, natürlich nur im formalen Sinn als „lokale Temperatursteigerung“ aufzufassende Aktivierung von Einzelmolekülen bzw. Molekülteilen durch Strahlungsabsorption nicht durch Umwandlung in Wärme verzettelt, sondern photochemisch ausgenutzt, d. h. zur Schaffung von äußerst reaktionsfähigen Gebilden wie Atomen, freien Radikalen usw. verwendet, so können diese auf Grund ihrer hohen Reaktionsfähigkeit einen ganz außerordentlichen Energiehub chemischer Systeme bewirken.

Ganz analog zum Anwendungsgebiet der „makroskopischen“ Heißkaltzone führen weiterhin photochemische Prozesse auch da zum Erfolg, wo die Einleitung einer Reaktion zwar sehr energiereiche Primärprodukte, also die Zuführung erheblicher Energiebeträge, erfordert, die dabei entstehenden Substanzen jedoch einer Zerstörung durch diese Energiebeträge entzogen werden müssen. So ist es z. B. unmöglich, bei der katalytischen Knallgasvereinigung und erst recht bei der normalen Wasserstoffverbrennung das intermediäre Produkt Wasserstoffsuperoxyd in größerer Menge zu fassen; ebenso ist das Energiegefälle zwischen Formaldehyd und Methanol, den stufenweisen Hydrierungsprodukten des Kohlenoxyds, derart groß, daß die katalytische Hydrierung stets in einem Zug bis zu dem letzteren bzw. zu noch weiter hydrierten Produkten wie Methan und anderen Kohlenwasserstoffen führt. Demgegenüber gelingt es auf photochemischem Wege sehr wohl, Wasserstoff mit Sauerstoff sowie Wasserstoff mit Kohlenoxyd ausschließlich bis zur Stufe des Wasserstoffsuperoxyds bzw. des Formaldehyds zu vereinigen⁴⁾. Natürlich erweist sich dabei — angesichts der „Durchsichtigkeit“ dieser Gase für Wellenlängen über etwa 2000 Å — ihre Sensibilisierung durch Zusatzstoffe als notwendig. Die Energieausbeuten sind bei dieser Arbeitsweise recht befriedigend, und es sind hauptsächlich auch hier die mangelhaften Raum-Zeit-Ausbeuten sowie rein apparative Gründe, welche diese Reaktionen hinter den üblichen, auf Umwegen arbeitenden Darstellungsverfahren der genannten Produkte zurücktreten lassen. Die gleichen Gründe machen es auch unwahrscheinlich, daß eine technische Nachahmung des Kohlensäure-Assimilationsprozesses — falls eine solche gelingen sollte — zur Zeit in ernster Konkurrenz gegenüber ihrem natürlichen Vorbild treten

⁴⁾ Vgl. hierzu den Vortrag von H. Klinkhardt.

könnte: die auf rasch arbeitende und räumlich konzentrierte Gewinnungsverfahren ausgehende Industrie würde einem derartigen Prozeß wohl wenig Beachtung schenken, wenn er im gleichen Maß wie das pflanzliche Wachstum Riesenflächen und lange Zeiten erforderte. Zur Veranschaulichung sei erwähnt, daß die pro Quadratmeter einer durchschnittlich wachsenden Pflanzkultur durch Kohlensäureassimilation erzeugten Gewichtsmengen von Kohlehydraten 1–2 kg im Jahr betragen, während gewisse katalytische Verfahren dieselbe Menge von Reaktionsprodukten pro Liter Kontaktmasse in der Stunde liefern. Gelänge es, mittels eines „künstlichen Assimilationsprozesses“ den gesamten Strahlungsbereich des Sonnenlichts vom Rot nach kürzeren Wellenlängen hin auszunützen — eine recht unwahrscheinlich günstige Annahme —, und nimmt man weiterhin Absorption dieser Strahlung in einer 1 cm dicken Schicht des hierzu nötigen, mit Sensibilisatoren versetzten Reaktionsmediums an, so entstünden bei optimaler Umwandlung der strahlenden in chemische Energie pro Stunde im Liter etwa 5 g Kohlehydrate, d. h. die Raum-Zeit-Ausbeute würde in diesem optimal denkbaren Fall immer erst noch $\frac{1}{200}$ der genannten katalytischen betragen. Im Jahre entstünden bei diesem hypothetischen, bezüglich seiner Energieausbeute kaum verwirklichtbaren Verfahren pro Quadratmeter etwa 60 kg Kohlehydrate, also immerhin ein Vielfaches von der Leistung der Pflanze. Nimmt man als eher denkbar eine 20%ige Ausnützung der Sonnenenergie bei diesem fiktiven künstlichen Assimilationsprozeß an, so würden sich etwa 10–12 kg Kohlehydrate pro Jahr und Quadratmeter ergeben, also etwa das Zehnfache der Pflanzenleistung. Ob jemals ein derartiges Verfahren in Anbetracht der sicher sehr hohen Betriebs- und Amortisationskosten technisch in Frage käme, entzieht sich heute wohl noch der Beurteilung. Ganz außer Betracht kommt aber wohl für ein derartiges Verfahren eine Verwendung künstlicher Lichtquellen, die ja bezüglich ihrer Emission noch sehr unökonomisch arbeiten und erst wieder mittelbar durch Kohle usw., also durch „konzentrierte Sonnenenergie“ betrieben werden müßten. Vorerst scheint jedenfalls der indirekte Weg einer Unterstützung der photochemisch produzierenden Pflanze durch Hochzüchtung besonders leistungsfähiger Sorten und durch Darreichung der erforderlichen Zusatznährstoffe in Form von Kali-, Stickstoff- und Phosphordünger der rationellste Weg zu sein.

Allerdings stellt sich die wirtschaftliche Perspektive für Bestrahlungsverfahren, die in Konkurrenz zur Pflanze zu treten hätten, sofort erheblich günstiger dar, wenn es gelänge, außer Zucker und anderen Kohlehydraten auch die spezifisch wertvolleren Substanzen der pflanzlichen Organismen, z. B. Eiweißstoffe, Alkaloide, ätherische Öle usw., unmittelbar oder mittelbar photochemisch zu synthetisieren⁵⁾. Diese Betrachtungen weisen bereits deutlich darauf hin, unter welchen Umständen photochemische Verfahren auch heute schon wirklich erforderlich und technisch bedeutsam sind. Solche Umstände sind nämlich gegeben, sobald relativ geringe, nur durch Strahlenwirkung durchführbare chemische Umsetzungen zu Produkten spezifisch hohen Wertes führen,

⁵⁾ Daß der Seltenheitswert gewisser pflanzlicher Produkte einen recht hohen Kostenaufwand zuläßt, ergibt sich z. B. auch daraus, daß es lohnend erscheinen kann, Bestrahlungen von Pflanzenkulturen mit künstlichem Licht zwecks Mehrerzeugung oder auch Früherzeugung besonders absatzfähiger Gemüse, Früchte usw. durchzuführen.

d. h. bei ausgesprochenen „Veredlungsverfahren“.

Ein typisches Beispiel bietet dafür die durch Windaus entdeckte photochemische Umwandlung des Ergosterins in das Vitamin D. Die Wirkung dieser Substanz auf das physiologische Geschehen ist eine derart ausgeprägte — bereits Zehntausendstel eines Milligramms genügen zur Heilung der Rattenrachitis —, daß geringe Raum- und Zeitausbeuten bei ihrer Darstellung keine wesentliche Rolle spielen. Um so mehr tritt bei derart hochwertigen photochemisch erzeugten Produkten die Forderung nach besonders hoher Qualität in den Vordergrund. Es war ein recht intensives Studium der optischen Bedingungen und des Reaktionsverlaufs dieser zum Vitamin führenden photochemischen Umsetzung notwendig⁶⁾, bevor eine befriedigende Beherrschung der Lichtreaktion gelungen ist. So zeigte es sich, daß die Umsetzung über mehrere Zwischenprodukte verläuft, welche sich durch Zuhilfenahme von Absorptionsmessungen wenigstens qualitativ unterscheiden lassen, ferner ließ sich feststellen, daß das Vitamin nicht am Ende dieser Stufenfolge steht, und daß es nötig ist, besonders geartete Lichtquellen zu wählen und die Bedingungen der Bestrahlung in ganz bestimmter Weise zu bemessen, um den physiologisch wirksamen Stoff in optimaler Ausbeute und frei von störenden Nebenprodukten zu erhalten.

Erweist sich hier die Bildung relativ kleiner Substanzmengen auf photochemischem Wege als wertvoll und technisch brauchbar, so können auch gewisse Veredlungsverfahren auf der photochemischen Zerstörung relativ kleiner, aber unliebsamer Stoffmengen beruhen. So lassen sich z. B. gewisse Metallverbindungen, vor allem gelöstes Eisencarbonyl, glatt und vollständig aus organischen Lösungsmitteln durch Bestrahlung entfernen; wohlbekannt ist auch die Trinkwassersterilisierung durch Bestrahlung, d. h. die auswählende Zerstörung schädlicher Bakterien und anderer Begleitstoffe in einem für die bactericide Strahlung durchsichtigen Medium.

Diese Beispiele führen uns bereits in das neue, in reger Entwicklung stehende Gebiet der physiologischen Strahlenwirkung und damit der Strahlentherapie, wo am lebenden Körper selbst photochemische Prozesse vollzogen und in ihren Auswirkungen verfolgt werden. Es ist klar, daß auch hier ganz geringfügige Mengen lichterzeugter Stoffe bemerkenswerte Effekte erzielen können, und daß es genauer optischer und, wenn möglich, physiologischer Messungen bedarf, um dieses neue Gebiet der praktischen Photochemie ganz zu klären. Lag das Schwergewicht der strahlentherapeutischen Forschung bis vor wenigen Jahren noch wesentlich im Studium der Wirkungen, welche durch die kurzwelligen Strahlungen des Röntgen- und γ -Gebietes ausgelöst werden, so hat neuerdings auch die physiologische Wirkung des ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralgebietes erhöhte Beachtung gefunden. Es sei hier nur an die grundlegenden Arbeiten von Dorn, Hauser und Vahle, Dannmeyer, Keller u. a. über die Wirkung ultravioletter Strahlung auf die menschliche Haut erinnert, Arbeiten, in denen genaue Messungen der spektralen Empfindlichkeitsbereiche, der erzeugten physiologischen Wirkungen, der Absorptionsverhältnisse usw. niedergelegt sind. Durch die Erkenntnis, daß bestimmte, im natürlichen Tageslicht nur wenig inten-

⁶⁾ Vgl. auch die Arbeiten von Pohl und Smakula, Heilbron, Morton u. Kamm, Reerink u. van Wijk, Rosenheim u. Webster u. a.

sive Spektralgebiete ausschlaggebenden Einfluß auf den Gesundheitszustand ausüben, hat die quantitative Erforschung der spektralen Zusammensetzung und Intensitätsverteilung natürlicher und künstlicher Strahlung einen mächtigen Antrieb erfahren. Lichtklimatologische Untersuchungen sind heute an der Tagesordnung. Auch auf diesem Gebiet können zu Meßzwecken photochemische Methoden neben den üblichen physikalischen mit Vorteil verwendet werden; Frl. Dr. Weyde wird über ein derartiges photochemisches Dosimeter berichten.

Die merkwürdigen Anzeichen, welche Gurwitsch über das Bestehen einer von Organismen ausgehenden, die Zellteilung fördernden Strahlung erhalten hat, seien hier nur erwähnt; die physikalischen Untersuchungen über die Existenz und spektrale Lage dieser „mitogenetischen“ Strahlung durch Gurwitsch, Gabor und Reiter, sowie durch Chariton, G. Frank und Kännegießer sind ja wohl bekannt. Zu erwähnen ist hier auch noch die praktisch ausgeübte Ultraviolettbestrahlung von Samen zwecks Steigerung ihrer Keimfähigkeit und Beschleunigung des Keimvorgangs. Endlich gehört hierher auch noch die Erforschung der photochemischen Vorgänge in den Sehorganen, im menschlichen und tierischen Auge, welche in letzter Zeit, z. B. durch Untersuchungen von F. Weigert, wesentliche Fortschritte gemacht hat und vielleicht auch einmal der photographischen Praxis wertvolle Anregungen geben wird.

Überall auf diesen Gebieten zeigt es sich, wie jeder Fortschritt auf photochemischem Gebiet die Anwendung exakter Meßmethoden sowohl nach der physikalischen als auch der chemischen Seite der Phänomene hin erfordert. Nicht zu unterschätzen ist z. B. die Wichtigkeit der Schaffung besonderer, dem jeweiligen photochemischen Zweck angepaßter Lichtquellen. Daß hier noch Aussichten auf Verbesserungen bestehen, zeigten uns Untersuchungen mit dem Ziel, Quecksilberlampen zu bauen, welche die für bestimmte Reaktionen benötigte Linie 2537 Å mit möglichst hoher Intensität emittieren sollten. Die normalen, bei photochemischen Versuchen mit der Quecksilberlampe gewöhnlich verwendeten Heraeus-Lampen strahlen diese Linie in einer Energie aus, die etwa 3–5% der gesamten Belastungsenergie der Lampen entspricht. Durch vielfache Variierung der Lampenform und der Betriebsbedingungen sowie auf Grund allgemeiner Vorstellungen über die zur Lichtemission führenden Vorgänge gelang es uns, diesen Nutzfaktor der Lampen für den gegebenen Zweck auf 10–12% zu steigern.

Ganz allgemein liegt in der Schaffung ökonomisch arbeitender Lichtquellen an Stelle der zu recht mäßigen Strahlungsausbeuten führenden glühenden Körper ein wichtiges Problem vor, dessen Lösung auch für die an-

gewandte Photochemie von erheblichem Nutzen wäre. Erste Schritte auf diesem Weg sind die Ergebnisse von Haber sowie Polanyi und Mitarbeitern über die ausgezeichneten Lichtausbeuten bei gewissen Chemilumineszenzen, z. B. der Vereinigung von Natriumdampf mit Chlor. In gewissen Leuchtbackterien, deren Fluoreszenzmechanismus durch Forschungen von Harvey u. a. eingehend untersucht worden ist, spielen sich autoxydative Umsetzungen ab, die mit außerordentlich hohen Lichtausbeuten ablaufen und nach Rückbildung der reagierenden Stoffe oftmals wiederholt werden können; durch Isolierung der zum Leuchtvorgang notwendigen Komponenten aus dem tierischen Organismus und Zusammenbringen in dieser Form lassen sich überraschend helle Leuchterscheinungen auslösen.

Photochemische Forschungen sind auch als Hilfsmittel zur Erkenntnis mit den üblichen Methoden nicht erfaßbarer Substanzen und zur Aufklärung schwer zugänglicher Reaktionsmechanismen wertvoll. Charakteristisch für diese Untersuchungsweise sind die schönen Arbeiten von O. Warburg, dem es gelungen ist, durch die Feststellung der spektralen photochemischen Empfindlichkeit der Kohlenoxydverbindungen des Atmungsfermentes indirekt dessen Absorptionsspektrum zu vermessen und daraus Schlüsse auf dessen chemische Natur zu ziehen. Auch die Arbeiten von V. Henry, Bonhoeffer u. a. über die Zusammenhänge zwischen photochemischem Zerfall, Prädissoziationsspektrum und Molekülen gehören hierher.

Die für den Techniker besonders bei katalytischen Reaktionen wichtige Frage nach dem Mechanismus bestimmter Umsetzungen ist oft recht schwer zu lösen, da die Aktivierungsvorgänge, welche die reagierenden Moleküle erst zur Reaktionsbetätigung befähigen, gewöhnlich noch recht undurchsichtig und schwer zu erkennen sind. Dank dem Umstand, daß demgegenüber die Aktivierungsvorgänge bei photochemischen Reaktionen mittels der Quantenbeziehung qualitativ und quantitativ gut erfaßbar sind, lassen sich diese vielfach bedeutend einfacher zergliedern und in einer Richtung auswerten, die auch für die kinetische Analyse der Dunkelreaktionen wertvolle Aufschlüsse gibt⁷⁾.

So zeigt es sich, daß die angewandte Photochemie trotz ihrer Beschränkung auf gewisse Teilgebiete doch noch manche Zukunftsmöglichkeiten in sich birgt und daß sie außerdem dazu berufen ist, der sonstigen angewandten Chemie mannigfache Hilfsdienste zu leisten.

[A. 97.]

⁷⁾ Vgl. z. B. die zahlreichen Untersuchungen von M. Bodenstein u. Mitarbeitern über den Mechanismus photochemischer Gasreaktionen.

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIV. Der Ramaneffekt und seine Anwendungen in der organischen Chemie¹⁾.

Von Dr. A. DADIEU, Graz.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Frankfurt/M. am 13. Juni 1930.
(Eingeg. 20. Juni 1930.)

1. Einführung.

Im Frühjahr 1928 entdeckten C. V. Raman (1) und nahezu gleichzeitig mit ihm G. Landsberg und G. Mandelstam (2) einen neuen optischen Effekt, der schon 1923 von A. Smekal (3) vorausgesagt worden war, und der nun allgemein als „Ramaneffekt“ bezeichnet

¹⁾ Vgl. auch Kornfeld, Raman-Effekt, diese Zeitschrift 43, 393 [1930].

net wird. Schon die ersten Ergebnisse des Studiums dieser Erscheinung legten die Vermutung nahe, daß es sich dabei nicht nur um ein rein physikalisch interessantes Phänomen handle, sondern daß auch die Chemie damit ein außerordentlich wertvolles neues Hilfsmittel gewonnen habe. Die seither von verschiedenen Forschern (4) in raschem Tempo durchgeführten Untersuchungen haben diese Vermutung vollauf bestätigt, weshalb im folgenden über den gegenwärtigen