

Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang, S. 1857—1410

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

29. Dezember 1928, Nr. 52

Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen.

Von Privatdozent Dr. PAUL GÜNTHER, Berlin.

(Eingeg. 22. Oktober 1928.)

Die Zahl der chemischen Systeme, die gegen Röntgenstrahlen empfindlich sind, ist sehr groß. Daß eine oberflächliche Übersicht leicht zu dem Irrtum führt, die Röntgenempfindlichkeit sei eine wenig häufige Erscheinung, kommt daher, daß die chemischen Effekte der Röntgenstrahlen unter den gebräuchlichen Versuchsbedingungen meistens quantitativ klein und oft auch qualitativ von schwer erfaßbarer Art sind. An den geringen Ausbeuten ist zunächst der Umstand schuld, daß die Röntgenröhren bei den gewöhnlichen Betriebsarten vergleichsweise sehr schwache Lichtquellen sind. Die Helligkeit einer Röhre, die mit 50 V. und 3 Milliampere läuft, beträgt nur 1—2 Hefnerkerzen. Von dieser geringen Helligkeit wird nun obendrein in vielen Fällen nur noch ein geringer Bruchteil von dem chemischen System absorbiert oder, wenn die Strahlung von leicht absorbierbarer Art ist, in den gebräuchlichen Versuchsanordnungen durch Absorptionen vor dem Eintreten in das empfindliche System noch weiter geschwächt. Aber über diese Schwierigkeiten experimenteller Art hinweg kann man doch zum Verständnis der chemischen Wirkungsweise der Röntgenstrahlen gelangen.

Daß die Photochemie der Röntgenstrahlen komplizierter ist als die des sichtbaren Lichtes — sie ist sogar von grundsätzlich anderer Art —, ist durch zwei Umstände verursacht. Einmal ist die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie bei den extrem kurzen Wellenlängen von komplizierterer Art als bei den sichtbaren Strahlen, und zweitens werden für die chemischen Prozesse in der Materie selbst durch die Wirkung der Röntgenstrahlen in vielen Fällen mehr und unübersichtlichere Reaktionsmöglichkeiten geschaffen als durch die Wirkungen des sichtbaren Lichtes. Kennzeichnend für den Unterschied ist der Hinweis, daß die Quanten des sichtbaren Lichtes in die Größenordnung der chemischen Reaktionswärmen fallen und sogar empfindlich auf ganz bestimmte Reaktionen abgestimmt werden können, während die Quanten der Röntgenstrahlen sie allemal etwa um das Zehntausendfache übersteigen.

Bei den Wirkungen des sichtbaren Lichtes läßt sich immer ein Primärprozeß im Sinne einer einfachen Beziehung zwischen der Zahl der aufgenommenen Quanten und der Zahl der aus ihren Bindungen gelösten oder angeregten Atome nach Art des Einsteinschen Äquivalenzgesetzes feststellen und deutlich abtrennen von den sekundären Reaktionen, die auf Grund thermodynamischer Möglichkeiten sich an diesen Prozeß anschließen. Der Primärprozeß ist ein scharf umgrenztes atomares Geschehen. Bei den Röntgenstrahlen aber führt der entsprechende Akt niemals zu wohldefinierten aktiven Zuständen. Infolge der Größe des aufgenommenen Quanten werden immer Sekundärelektronen von großer Energie aus dem Atomverbande vollständig losgelöst, die nun die benachbarten Moleküle in oft sehr unübersichtlicher Weise zerstören, indem sie ihre Energie allmählich abgeben. Im Gegensatz zu der Umgrenztheit des atomaren Primärprozesses, wie er vom sichtbaren Licht ausgelöst wird, hat die Wirkung der Röntgenstrahlen einen diffusen Charakter.

Der leitende Gedanke nun, durch den wir heute die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen — und

übrigens nicht nur diese, sondern auch ihre physikalischen Wirkungen — verstehen können, ist der, daß die Fälle der ursprünglichen Wechselwirkung zwischen Strahlungsquant und Atom in ihrer Bedeutung verschwinden gegen die ungeheuer viel zahlreicheren Fälle der Wechselwirkung der ausgelösten Sekundärelektronen mit anderen Atomen der Nachbarschaft, daß also die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen eine Wirkung der von ihnen ausgelösten Elektronenstrahlen ist. Dieser Gedanke ist zuerst im Jahre 1920 von Dauvilliers¹⁾ ausgesprochen worden, der darauf durch die Beobachtung geführt wurde, daß gewisse Reaktionen, wie sie zur Verfärbung von Gläsern unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen führen, in dem Ladungsausgleich zwischen negativen und positiven Ionen bestehen. Neuerdings hat R. Glocker²⁾ diese Hypothese in allgemeiner und mathematisch strenger Form ausgesprochen und für einen bestimmten Fall, den des Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat, experimentell bewiesen.

Die zweite Komplikation der Photochemie der Röntgenstrahlen besteht nun darin, daß die Rekombinationsmöglichkeiten der durch den Elektronenstoß zerstörten Moleküle viel unübersehbar sind als die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Atomen und Molekülen in wohl definierten Zuständen der Anregung, wie sie bei den chemischen Wirkungen des sichtbaren Lichtes auftreten. Die Folge davon ist, daß wohl in vielen Fällen die chemischen Effekte der Röntgenstrahlen sich in mehrere nebeneinander verlaufende Reaktionen zerstippten, ein Vorgang, der sich dann leicht der Beobachtung oder doch dem Verständnis verschließt. Ein Beispiel hierfür ist der von P. Günther, von der Horst und G. Cronheim qualitativ aufgeklärte Zerfall des Jodoforms in verschiedenen Lösungsmitteln unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen.

Es scheint nun möglich, den heutigen Stand unseres Problems durch drei Arbeiten zu charakterisieren, die sich klar unter den genannten Gesichtspunkt stellen lassen. Die erste Arbeit soll die von J. Eggert und W. Noddack³⁾ über die Röntgenempfindlichkeit der photographischen Platte sein, bei der sich der Vergleich mit der Photochemie im sichtbaren Licht ohne weiteres aufdrängt, und die zweite die schon genannte von R. Glocker und O. Risse über den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat. Diese beiden Untersuchungen behandeln in quantitativer Weise den wohl seltenen Fall, daß die chemischen Effekte der Röntgenstrahlen von ganz einfacher Art sind, also frei von komplizierenden Neben- und Folgereaktionen. Zuletzt will ich kurz über die eben genannte Arbeit von Günther⁴⁾, von der Horst und Cronheim berichten, die zunächst nur qualitativ zur Fest-

¹⁾ Dauvilliers, Compt. rend. Acad. Sciences 171, 627 [1920].

²⁾ R. Glocker u. O. Risse, Ztschr. Physik 48, 845 [1928].

³⁾ J. Eggert u. W. Noddack, Ztschr. Physik 43, 222 [1927].

⁴⁾ P. Günther, von der Horst u. G. Cronheim, Ztschr. physikal. Chem. 34, 617 [1928].

stellung der komplizierten Reaktionssysteme geführt haben, die an einigen einfachen organischen Stoffen auftreten.

Am Anfang jeder aufs Quantitative ziellenden Untersuchung steht die erschwerende Tatsache, daß es eine reine Absorption beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Materie nach dem Beispiel des sichtbaren Lichtes gar nicht gibt. Außer einer wirklichen Absorption findet immer noch eine Streuung statt — gegen Röntgenstrahlen ist jedes Medium trübe —, und außerdem sehr oft auch noch eine Fluorescenz. Der Absorptionsakt besteht in einer Energietransformation, wobei die Energie als Fluorescenzstrahlung und als kinetische Energie der freigemachten Elektronen wiedererscheint.

Wohl folgt auch die Schwächung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Materie einer Gleichung von der Form

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d}$$

aber die hier als Schwächungskoeffizient mit μ bezeichnete Größe setzt sich zusammen aus dem wirklichen Absorptionskoeffizienten und dem Koeffizienten der Streuung, von dem der erstere von der Wellenlänge stark abhängig ist, während der zweite sich nur wenig verändert. Für das vorliegende Problem kommt es nun immer darauf an, zu wissen, wieviel von der messbaren, in das chemische System eingestrahlten Energie in die Energie bewegter Elektronen verwandelt wird. Für diese Verwandlung kommt vorläufig nur die absorbierte Energie in Frage, aber es bleibt zunächst noch offen, in welchem Verhältnis die absorbierte Energie sich auf die Fluorescenzstrahlung und auf die Energie der freien Elektronen verteilt. Dieses Verhältnis kann man nun aus Messungen von Barkla⁵⁾ am Bronidampf entnehmen. Die Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der messbaren eingestrahlten Energie und der in Photoelektronen verwandelten Energie angibt, muß also dem Rechnung tragen, daß die eingestrahlte Energie zunächst in gestreute und in wirklich absorbierte Energie unterteilt wird, und die letztere dann noch einmal in die Energie der Photoelektronen und die der erregten Fluorescenz. Wenn die Energie E_0 eingestrahlt wird, so ist nach dem augenblicklichen Stand unserer Überlegungen der auf die Photoelektronen entfallende Bruchteil

$$E = (1 - e^{-(\mu + s)d}) \cdot \frac{\alpha \mu}{\mu + s} \cdot E_0$$

wo μ der wirklichen Absorption und s der Streuung Rechnung trägt. α ist der Bruchteil der wirklich absorbierten Energie, der auf die Photoelektronen entfällt.

Wir betrachten nun zunächst die photographische Platte. Das ist ein System von sehr geringer Schichtdicke, und dieser Umstand hat nicht nur die auch im Gebiete des sichtbaren Lichtes geschätzte Bequemlichkeit zur Folge, daß die Absorption der Schichtdicke proportional ist, sondern auch die wirklich bedeutungsvolle Vereinfachung, daß die Fluorescenzstrahlung angenähert vollständig unabsorbiert aus ihr austritt, wie Glocke⁶⁾ ausgerechnet hat. Diese Fluorescenzstrahlung verursacht ja die Komplikation, daß in dem bestrahlten System eine ganze Serie von Frequenzen auftreten, die gar nicht eingestrahlt worden sind. Bei der oben mitgeteilten Gleichung ist mit dem vollständigen Austritt der Fluorescenzstrahlung gerechnet.

Was folgt nun aus diesen Überlegungen für die Röntgenempfindlichkeit der photographischen Platte? Unseren Grundgedanken, daß die chemische Wirkung eine Elektronenwirkung sei, hat auch gerade für dieses

System Dauvilliers⁸⁾ ausdrücklich ausgesprochen. Wir fragen zunächst nicht nach dem Absorptionsvermögen der Platte, sondern beginnen die Überlegung eine Stufe weiter mit der Frage, wieviel Silber durch ein wirklich absorbiertes Röntgenquant in Freiheit gesetzt wird. J. Eggert und W. Noddack⁷⁾ haben nun gefunden, daß für eine Strahlung von der mittleren Wellenlänge 450 X-E pro Quant etwa tausend Silberatome in Freiheit gesetzt werden. Das ist zunächst einmal der Beweis dafür, daß die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen hier eine Wirkung der Sekundärelektronen ist, denn am Absorptionsakt selbst ist ja nur ein einzelnes Atom beteiligt und wenn, wie im Fall des sichtbaren Lichtes, das absorbierte Quant in die Größenordnung der chemischen Reaktionswärme fällt, so wird ja auch nur ein Silberatom in Freiheit gesetzt, wie dieselben Autoren gezeigt haben. Man kann nun voraussagen, daß die Zahl der in Freiheit gesetzten Silberatome der Größe des Quants proportional wäre, wenn dieses immer vollständig in die Energie der Photoelektronen verwandelt würde. Die Röntgenempfindlichkeit der photographischen Platte erscheint also hiernach außer durch ihr verschiedenes Absorptionsvermögen für die verschiedenen Quanten noch durch die Größe der Quanten bestimmt. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht so, jedenfalls nicht bei der entwickelten Platte, bei der durch den photographischen Entwicklungsprozeß eine Vereinfachung zustandekommt, die den Einfluß der Quantengröße wieder verdeckt. Wie Eggert und Noddack früher gezeigt haben, wird im Mittel auf einer photographischen Platte ein Bromsilberkorn entwicklungsfähig, wenn etwa dreihundert Silberatome im ganzen in Freiheit gesetzt sind. Diese brauchen allerdings nicht alle in einem Korn zu liegen. Die Einschränkung hängt damit zusammen, daß ein solcher Silberkeim an der Oberfläche eines Bromsilberkornes gelagert sein muß, um dem von außen kommenden Entwickler den Angriff zu erleichtern, und diese Lagerung ist nicht häufig. Nun liegen die von einem Röntgenquant in Freiheit gesetzten tausend Silberatome immer in der unmittelbaren Nachbarschaft der eigentlichen Absorptionsstelle, d.h. praktisch meistens alle in einem Korn, und so wird immer ein Korn entwicklungsfähig, unabhängig davon, ob durch die Röntgenquanten verschiedener Größe einige Hundert Silberatome mehr oder weniger in Freiheit gesetzt worden sind. Während also im sichtbaren Gebiet auf ein absorbiertes Quant immer ein Silberatom frei wird, wird durch ein Röntgenquant immer ein Bromsilberkorn entwicklungsfähig gemacht: das ist die praktisch sehr wichtige, aber unscharfe Antwort auf die ungeeignete vergleichende Fragestellung nach der photochemischen Wirksamkeit des sichtbaren Lichts und der Röntgenstrahlung, die diese beiden wesensverschiedenen Wirkungen unter den einen Gesichtspunkt der Quantenausbeute zwingt.

Da die Schwärzung der entwickelten Platte durch die Zahl der entwickelten Silberkörner bestimmt ist und diese mit der Zahl der absorbierten Quanten geht, so ist die Röntgenempfindlichkeit der Platte also im wesentlichen durch das Absorptionsvermögen des Bromsilbers bestimmt, wie Berthold und Glocke⁸⁾ schon früher gezeigt hatten. Dabei wird durch den Entwicklungsprozeß in der geschilderten Weise über Verschiedenheiten der wirklichen Ausbeute an Keimen bis zu einem gewissen Grade nivelliert. Wenn aber in der Nähe der Absorptionskanten des Broms und des Silbers infolge der starken Fluorescenzstrahlung die Ausbeute an Photo-

⁵⁾ Barkla, Philos. Trans. Roy. Soc. London 217, 315 [1918].

⁶⁾ J. Eggert u. W. Noddack, I. c.

elektronen pro absorbiertem Quant sich stark verändert, wird infolgedessen, wie Glocker^{*)} gezeigt hat, der Sprung der Röntgenempfindlichkeit durch den Absorptionsprung nicht allein bestimmt.

Die photographische Platte ist aber nicht der am besten untersuchte Fall der photochemischen Wirkung der Röntgenstrahlen. Im Augenblick ist die theoretisch am besten verstandene Reaktion der Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat in sehr verdünnten wässerigen Lösungen, der von Glocker und Risse untersucht worden ist. Hier ist der Gang der Ausbeute an Sauerstoff mit der Veränderung der eingestrahlten Wellenlänge untersucht, und kein Entwicklungsprozeß nach der Art des photographischen verwischt hier prinzipielle Abhängigkeiten. Für die nur $1/100$ molaren Lösungen konnten zur Berechnung der Absorptions- und Streuungsverhältnisse die entsprechenden gut bekannten Konstanten des Wassers eingesetzt werden. Die eingestrahlten Wellenlängen bewegten sich zwischen 190 X-E und 1540 X-E. Die Versuchsergebnisse lieferten eine strenge Bestätigung der Theorie, indem die Mengen zersetzer Substanz sich gerade so verhielten wie der Bruchteil der eingestrahlten Energie, der in Energie bewegter Elektronen verwandelt worden war.

Bei diesem System nun, bei dem man die Komplikation mangelhafter Umwandlung der wirklich absorbierten Quanten in Elektronenergie vermieden hat, kommt nun aber eine andere, im Grunde viel interessantere Komplikation hinzu. Als Quelle für die Energie bewegter Elektronen ist bisher ausschließlich die absorbierte Röntgenenergie betrachtet worden. Nun führt aber auch das Phänomen der Streuung zur Entstehung bewegter Elektronen. Es wird nämlich immer, wenn ein Strahlungsquantum mit einem Elektron zusammenstößt, nicht nur das Gesetz von der Konstanz der Energie erfüllt, sondern auch das Gesetz von der Erhaltung der Bewegungsgröße, als ob das Strahlungsquantum eine Masse hätte. Das ist das Wesen des Compton-Effekts. Während das Quantum sich also etwas verkleinert, gerät das Elektron in einen Zustand langsamer Bewegung und kann nun so gut wie die Photoelektronen auch chemische Wirkungen auslösen. Dieser Effekt rückt aber erst in beobachtbare Größenordnung, wenn ein besonders schweres Strahlungsquantum, also das Quantum einer Röntgenstrahlung, auf ein Elektron trifft, und darum kann man ihn im Gebiete aller übrigen Wellenlängen mit Recht ignorieren. Und man konnte es auch mit Recht bei der Betrachtung der photographischen Röntgenstrahlenwirkung tun, weil hier infolge des höheren Absorptionsvermögens von Brom und Silber die durch Absorption, also gewissermaßen durch den lichtelektrischen Effekt entstandenen Elektronen ungeheuer viel zahlreicher sind als die bei der Streuung entstandenen Comptonelektronen. Aber in dem jetzt betrachteten System mit dem geringen Absorptionsvermögen spielen die Comptonelektronen gegenüber den übrigen wohl eine Rolle und werden bemerkbar chemisch wirksam. Auf diesen Einfluß korrigiert, und indem man den früher berücksichtigten Faktor a gleich 1 setzt, sieht die Gleichung für die Energie der bewegten Elektronen so aus:

$$E = (1 - e^{-(\mu + s)t}) \cdot \frac{\mu + a}{\mu + s} \cdot E_0$$

worin nun die Größe a dem Bruchteil der gestreuten Energie Rechnung trägt, der von den Comptonelektronen übernommen wird.

Der im wesentlichen so berechneten Energie der bewegten Elektronen folgen nun tatsächlich die chemischen Ausbeuten, womit die Theorie bewiesen ist.

Hier kann noch die Frage auftauchen, ob der Effekt des chemischen Zerfalls nur durch die Elektronen hervorgerufen wird, die aus den Molekülen des Wasserstoffsuperoxyds und des Kaliumpersulfats entbunden werden, oder ob die natürlich viel zahlreicheren Elektronen, die aus den Wassermolekülen stammen, auch die chemische Wirkung ausüben können. Die Beantwortung der Frage wird dadurch möglich, daß beim Fortschreiten zu härterer Strahlung bei den Wasserstoffsuperoxydmolekülen der Beitrag der Comptonelektronen im Vergleich zu den übrigen stärker hervortreten müßte als beim Kaliumpersulfat, so daß der Gang der Ausbeuten bei den beiden Stoffen sich mit der Änderung der Wellenlänge verschieden verändern müßte. Gefunden wurde aber die gleiche Veränderlichkeit mit abnehmender Wellenlänge, wodurch bewiesen ist, daß es praktisch die sehr vielen aus dem Wasser stammenden Elektronen sind, die den chemischen Effekt hervorrufen, daß also alle von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen in gleicher Weise unabhängig von ihrer Herkunft die chemische Wirkung zustande bringen.

In diesem Falle hat sich auch die Frage nach der photochemischen Ausbeute des Prozesses richtig beantworten lassen. Immer, wenn man so viel Röntgenquanten einstrahlt, daß 70 000 Kalorien auf bewegte Elektronen übertragen werden, zerfällt ein Mol. Wasserstoffsuperoxyd in der $1/100$ molaren Lösung. Für das Kaliumpersulfat braucht man eine 2,45 mal größere Energie. Dabei ist es ganz gleichgültig, wie groß die Röntgenquanten selber sind, wenn nur die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie so erfolgt, daß der genannte Energiebetrag auf bewegte Elektronen übergeht. Das ist wohl zurzeit das letzte Wort, das man über die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen sagen kann.

Zum Schluß sei noch kurz über einen Fall berichtet, der die Schwierigkeiten der Photochemie der Röntgenstrahlen auf einem ganz anderen Gebiete zeigt, nämlich auf dem rein chemischen. Diese Reaktionsauslösung durch bewegte Elektronen ermöglicht nämlich auch dem Chemiker ganz ungewohnte Reaktionsvorgänge. Es ist wohl eine der am längsten bekannten chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen, daß aus verdünnten Jodoformlösungen in Chloroform Jod ausgeschieden wird, und zwar bei starken Röhren schon nach Bestrahlungen von einigen Sekunden. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion, bei der kein erkennbarer Entwicklungsprozeß nach Art des photographischen den Effekt vergrößert, ist schon früh aufgefallen. Auch mit dieser Reaktion haben sich Glocker und Baumeister schon im Jahre 1920 beschäftigt und das merkwürdige Ergebnis erhalten, daß zwischen der eingestrahlten Energie und der Jodausbeute praktisch gar kein Zusammenhang besteht. Bestrahlt man die Lösung in zugeschmolzenen Glaskugeln, so erhält man unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Jodausbeuten, und nur wenig darüber eine vergleichsweise starke Jodausbeute, die sich bei einer fast beliebigen Vergrößerung der eingestrahlten Energie gar nicht mehr verändert. Dabei kommt es vor, daß die Jodabscheidung zum Teil oder auch ganz erst nach der Bestrahlung erfolgt. Die Autoren erkannten, daß offenbar der Sauerstoffgehalt und der Wassergehalt des Chloroforms für den Effekt eine Rolle spielten. Ist das Jodoform in Ligroin oder anderen Kohlenwasserstoffen gelöst, in denen sein Zerfall im Licht in gleicher Weise

^{*)} R. Glocker, Ztschr. techn. Physik 7, 871 [1926].

wie im Chloroform erfolgt, so ist die Ausbeute sehr viel kleiner.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Reaktionsauslösung durch bewegte Elektronen auch unter anderen Umständen unwahrscheinliche Reaktionen möglich sein könnten, wurde die Aufklärung dieses Reaktionssystems von Günther, von der Horst und G. Cronheim zunächst qualitativ versucht. Die Jodausbeute im Chloroform übersteigt die im Ligroin etwa um das Zwanzigfache, und der Grund für dieses sehr abweichende Verhalten gegenüber dem Zerfall im sichtbaren Licht wurde bald aus der Beobachtung klar, daß man eine Jodabscheidung qualitativ auch erhielt, wenn man das Jodoform gar nicht selbst bestrahlte, sondern nur in Chloroform löste, das vorher mit Röntgenstrahlen bestrahlt worden war, während bestrahltes Ligroin und Hexahydrobenzol diesen Effekt nicht auslösten. Offenbar entstehen also im Chloroform selbst unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen Produkte, die mit Jodoform unter Jodabscheidung zu reagieren vermögen. Es stellte sich nun zunächst heraus, daß bei der Bestrahlung von Chloroform mit Röntgenstrahlen Salzsäure entsteht, und zwar ist hier im Gegensatz zu den Befunden von Glocker und Baumüller am Jod die chemische Ausbeute wirklich proportional der eingestrahlten Röntgenenergie. Im Einklang mit der theoretischen Auffassung ist die Ausbeute bei harten Strahlen innerhalb gewisser Grenzen größer als bei weichen, indem die Verminderung der Zahl der Elektronen infolge der geringeren Absorption überkompenziert wird durch den größeren Energiebetrag, der auf das einzelne Elektron entfällt. Die Säureausbeute ist ferner stark von dem Wassergehalt des Chloroforms abhängig, und zwar tritt bei feuchtem Chloroform neben Chlorwasserstoff noch unterchlorige Säure auf. Offenbar wirkt hier das Wasser als Akzeptor für Chloratome, die bei der Zerstörung der Chloroformmoleküle durch die bewegten Elektronen entstehen. Aber auch vollkommen trockenes Chloroform spaltet Chlorwasserstoff ab. Was nach der Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus den Chloroformmolekülen wird, konnte im einzelnen nicht entschieden werden. Es treten nachweislich schwerer flüchtige, also höher molekulare Verbindungen von Kohlenstoff, Chlor und vielleicht auch Wasserstoff auf, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem Chloroform sich schwer identifizieren lassen.

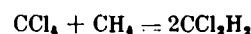
Es lag nun die Vermutung nahe, daß der Jodoformzerfall unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen entsprechend dem Chloroformzerfall über Jodwasserstoff verläuft, und daß der im Lösungsmittel gelöste Sauerstoff dann zur Jodabscheidung führt. Tatsächlich hat man dieses Verhältnis beim Zerfall des Jodoforms in Ligroin vor sich. Es konnte bewiesen werden, daß das primäre Produkt wirklich Jodwasserstoff ist und auch daß es ungefähr proportional mit der eingestrahlten Energie entsteht.

Eine Vermehrung der Jodwasserstoffsäureausbeute und damit eine Vermehrung der Jodabscheidung nach Maßgabe des gelösten Luftsauerstoffs im Chloroform könnte nun dadurch entstehen, daß infolge der stärkeren Absorption des Chloroforms für Röntgenstrahlen dort mehr bewegte Elektronen auftreten. Weiterhin kann die Jodausbeute dadurch gesteigert werden, daß die in dem nicht ganz trockenen Chloroform gebildete unterchlorige Säure das Jodoform direkt zu oxydieren vermag. Die letztergenannte Reaktion ist die Ursache dafür, daß unbestrahltes Jodoform in bestrahltem Chloroform gelöst allmählich Jod abscheidet. Ein quantitativer Überschlag zeigt aber, daß diese Ursachen für die Vermehrung der

Jodabscheidung in Chloroform gar nicht annähernd hinreichen, um die beobachtete hohe Röntgenempfindlichkeit dieses Systems zu erklären. Offenbar ist aber die noch unbekannte und anscheinend wichtigste Reaktion eine solche, die nicht direkt zur Jodabscheidung, sondern zur Bildung einer besonders leicht oxydablen Jodverbindung führt, da offenbar der von der eingestrahlten Energie unabhängige Grenzwert der Jodabscheidung durch Erschöpfung des gelösten Sauerstoffs zustande kommt.

Ein Hinweis auf diese unbekannte Reaktion wurde nun durch Beobachtungen an bestrahltem Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Dieser Körper spaltet, wenn er besonders sorgfältig gereinigt ist, bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen Chlor ab, aber nur in sehr geringer Menge. Auch diese Chlorabspaltung ist der eingestrahlten Energie proportional. Wasser wirkt hier wieder als Acceptor, denn aus feuchtem Tetrachlorkohlenstoff entsteht auch Säure.

Bestrahlte man ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff mit Ligroin oder Hexahydrobenzol, so bekommt man merkwürdigerweise Salzsäure, und zwar in so geringer Menge, daß man aus dem Vergleich mit anderen Ausbeuten schließen muß, man habe hier nur eine Nebenreaktion erfaßt. Die Hauptreaktion muß in einem Austausch von Chlor- und Wasserstoffatomen zwischen den Molekülen der beiden Lösungsmittel bestehen, also nach dem Schema



verlaufen. Häufig kommt es auch zur Bildung höher molekularer Verbindungen, wie das Auftreten eines schweren flüchtigen Rückstandes beweist.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß auch zwischen Chloroform und Jodoform eine Reaktion unter Austausch der Halogenatome erfolgt, wobei man voraussagen kann, daß solche Körper, die mehr als ein Kohlenstoffatom fast nur an Chlor und Jod gebunden enthalten, durch gelösten Sauerstoff leicht unter Jodabscheidungen oxydierbar sein werden. Es erschien schwierig, diese Körper bei der Röntgenreaktion direkt zu erfassen und zu identifizieren. Aber wieder konnte durch eine Beobachtung an anderer Stelle der Beweis für ihre Entstehung erbracht werden.

Wenn die Jodausbeuten im Chloroform etwa zwanzigmal größer sind als in Ligroin, so konnte es interessieren, wie sie in Gemischen dieser beiden Lösungsmittel sein würden. Da stellte sich nun heraus, daß die Ausbeuten praktisch immer gleich denen in reinem Ligroin sind, und zwar schon dann, wenn nur 1,7 Gewichtsprozent Ligroin dem Chloroform zugesetzt werden. Dieser Befund kann nur so verstanden werden, daß hier das Ligroin mit dem Jodoform um eine Reaktionsmöglichkeit mit dem Chloroform konkurriert, und die Verteilung ist dann bei diesem niedrigen Ligroingehalt immer noch so, daß 117 Moleküle Oktan auf 1 Molekül Jodoform kommen. Damit ist aber dem Jodoform die Reaktionsmöglichkeit mit dem Chloroform genommen, die es in reinem Chloroform also haben muß, und die dann offenbar die Ursache der starken Jodabscheidung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen bei Anwesenheit von Luftsauerstoff ist. Dieses qualitativ aufgeklärte Beispiel zeigt, wie viele chemische Reaktionen unter Umständen selbst in einem an sich einfachen chemischen System unter der Wirkung von Röntgenstrahlen auftreten können. Andererseits eröffnet sich hier vielleicht einmal die Möglichkeit, chemische Reaktionen zu realisieren, die auf andere Weise gar nicht in Gang gebracht werden können.

Frage man nun, welche praktische Bedeutung die chemische Aktivität der Röntgenstrahlen heute hat, so kann man wohl nur einen Fall nennen, der allerdings besonders wichtig, aber in absehbarer Zukunft sicher im einzelnen unerklärlich ist, nämlich den biologischen Effekt, von dem man in der Röntgentherapie Gebrauch macht. Auch hier hat man es mit der zerstörenden Wirksamkeit bewegter Elektronen auf hochkomplizierte organische Moleküle zu tun. Dem therapeutischen Effekt wesensgleich ist natürlich die baktericide Wirkung der Röntgenstrahlen. Aber während die physiologischen Wirkungen der sichtbaren Frequenzen und ihrer Nachbargebiete sehr manigfaltig sind — die besondere Enge des Spektralbereichs, der auf der menschlichen Haut die Pigmentbildung auszulösen vermag, ist ein gutes Beispiel dafür, wie chemische Reaktionen und eingestrahlte Quanten in diesem Wellenbereich fein aufeinander abgestimmt sind —, ist die Abhängigkeit des physiologischen Effektes von der Frequenz bei den Röntgenstrahlen vergleichsweise wenig differenziert. Aber den beiden grundsätzlich verschiedenen Arten der Therapie, die man als Oberflächentherapie und als Tiefentherapie unterscheidet, liegt auch ein physikalisch grundsätzlich verschiedener Vorgang zugrunde. Bei der Oberflächentherapie werden Wellenlängen angewandt, die an der Körperoberfläche zum größten Teil absorbiert werden, und deren chemischer

Effekt eben durch die Elektronen entsteht, die durch den Absorptionsakt selbst abgelöst werden. Die Wirksamkeit dieser Therapie ist also jedenfalls im Prinzip dadurch bestimmt, wieviel Röntgenenergie von dem Gewebe an den einzelnen Stellen absorbiert wird, wozu dann die verschiedenen chemischen Empfindlichkeiten des Gewebes gegen den zerstörenden Einfluß der bewegten Elektronen Komplikationen bringen. Bei der Tiefentherapie aber wendet man Strahlungen an, die von dem Gewebe praktisch gar nicht absorbiert werden, indem man die weichen Strahlen, die die Röhre notwendig mit abgibt, als in diesem Falle hochgefährlich herausfiltert. Hier besteht die Wechselwirkung zwischen dem Gewebe und der Strahlung in dem Prozeß der Streuung, und die hierbei ausgelösten Comptonelektronen rufen die Effekte der Tiefentherapie hervor. Diese Comptonelektronen entstehen ganz unspezifisch in dem durchstrahlten Gewebe, aber spezifisch ist offenbar in den verschiedenen Zellen die dadurch ausgelöste chemische Reaktion, indem das Tumorgewebe anders als das gesunde auf die Röntgenstrahlen reagiert. Der Unterschied der Oberflächentherapie und der Tiefentherapie ist grundsätzlich also der, daß es bei der Oberflächentherapie Photoelektronen, bei der Tiefentherapie aber Comptonelektronen sind, die biologisch-chemische Reaktionen von im einzelnen ganz undurchsichtiger Art auslösen.

[A. 201.]

Neuere Beiträge zur Frage des Angriffes von Metallrohrleitungen durch Gleich- und Wechselstrom.

Von Dr. W. BECK, Zehlendorf.

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Wasserchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden am 1. Juni 1928.

(Eingeg. am 30. Juli 1928.)

Man könnte glauben, daß in der Überschrift genannte Problem sei, zum wenigsten was Gleichstrom anbetrifft, befriedigend gelöst, d. h. es gehört bereits der Vergangenheit an. Diese Vermutung dürfte indessen für die heute zu behandelnde besonders schwierige Teilfrage genau so wenig erfüllt sein, wie etwa für das Gesamtgebiet der Korrosion. Wegen der überragend großen Wichtigkeit, welche diese Vorgänge für die Praxis besitzen, d. h. für Bahn- und Rohrleitungseigentümer, hat man sich in der Mehrzahl der Untersuchungen in allererster Reihe damit befaßt, wie man der Erdstromgefahr am besten begegnen kann. Da in immer größerem Ausmaße eine Umstellung der elektrischen Bahnen auf Wechselstrom stattfindet, sind Untersuchungen einer eventuellen Einwirkung auf Rohrleitungen bei dieser Betriebsart von allergrößter Wichtigkeit für die Zukunft. In diesem Sinne dürften allerdings die Vorgänge beim Bahnbetrieb mit Gleichstrom zum größten Teil überlebt sein.

1. Gleichstrombahnen.

Eine eingehende Klärung dieser verwickelten Fragen, um damit an eine wirksame Bekämpfung der Gefahr gehen zu können, war erst dann möglich, als es gelückte, das Problem als ein vor allem elektrotechnisches angenähert rechnerisch zu erfassen. Die mathematische Theorie, mit deren Hilfe es gelingt, den Verlauf der Streuströme exakt zu beschreiben und damit bei Anwendung geeigneter Daten die Vorgänge vorzusuberechnen, verdanken wir Karl Michalka. Bevor wir hierauf näher eingehen, sollen noch einige für das Verständnis unbedingt notwendige Allgemein-

bemerkungen vorausgeschickt werden. Bei Gleichstrombahnen geht die Speisung in der folgenden Weise vonstatten: die Triebwagen sind zur Stromzufuhr mit dem Fahrdräht verbunden, während die Rückleitung in der Regel durch die Schienen selbst erfolgt. Das Kabel ist meist mit dem positiven Pol des stromerzeugenden Dynamos verbunden, während die Schiene am Minuspol liegt. Diese Art der Polung ist auch den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt. Aus den Gesetzen der Spannungsverteilung für elektrische Bahnen folgt, daß, falls sich der Wagen im Endpunkte der Gesamtstrecke befindet, die Schiene am Speisepunkt ihre höchste negative Spannung gegen die Erde hat, während das positive Spannungsmaximum am Streckenendpunkt liegt, d. h. die Potentialdifferenz ist am Streckenanfangs- und -endpunkt gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet. In der Mitte der unverzweigten freitragenden Strecke (da dieselbe nur einen Speisepunkt besitzt) befindet sich eine Stelle, genauer Zone, die sogenannte neutrale, wo die Spannung gegen Erde gleich Null ist. Die folgende Abb. 1 zeigt die Verhältnisse zwischen Schiene und Rohr noch einmal im Bilde. Hier ist I die Gesamtstromstärke in der Schiene, i die Totalrohrstromstärke. Die Wagenstellung hierbei ist in der Gegend des Streckenendpunktes. Von dort breiten sich dann die Stromlinien schleifenförmig durch Boden und Rohrleitung bis in beträchtliche Tiefen aus, um wieder durch das Erdreich in der Nähe der Zentrale zum Speisepunkt zurückzukehren. Nach dem eben über die Spannungsverteilung gegen Erde Gesagten wird man auch an der Rohrleitung drei Zonen zu unterscheiden haben. Der