

# Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 693—712

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

29. Juni 1929, Nr. 26

## Neuere Anschauungen über die Wirkung von Strahlung bei chemischen und biochemischen Reaktionen.\*)

Von Prof. Dr. WALTHER GERLACH, Tübingen.

Vorgetragen im Leunawerk, 12. März 1929.

(Eingeg. 2. April 1929.)

Über das große Gebiet der Wechselwirkung von Strahlung und Materie kann ich im Verlaufe eines Vortrages nur einen Überblick geben. Aber gerade für dieses Gebiet lohnt sich ein solcher, weil auf ihm die mannigfachsten Zweige der modernen Atomforschung zusammenlaufen, und die uns interessierenden Berührungs punkte zwischen Chemie und Physik besonders groß sind. Das heißt aber, daß auf diesem Gebiet auch die Auswirkungen auf die angewandte Chemie, also auch auf unsere alle Neuerungen so energisch aufnehmende Großindustrie, besonders hervorstechen.

Es soll sich bei unseren Betrachtungen stets um molekulare Vorgänge handeln, Elementarprozesse, Reaktionen von Strahlung mit Materie am einzelnen Atom oder Molekül.

Das wesentlichste Erfordernis für eine solche Betrachtung ist die Definition der Strahlung, der Strahlungsenergie. Wenn wir Elementarprozesse betrachten wollen, so kommen wir nicht mit einer Messung der Strahlungsenergie etwa in Calorien aus, sondern wir müssen sie auch atomistisch definieren. Dieses geschieht in der Lichtquantentheorie. Ich kann nicht von der tiefgehenden Begründung der Quantentheorie sprechen, sondern will nur die Grundtatsachen hier so hervorheben, wie sie sich aus dem Experiment ergeben. Es ist ein Ergebnis der experimentellen Forschung, daß die molekulare energetische Wirkung einer Strahlung nur durch ihre Frequenz  $\nu$  gegeben ist. Diese ist mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  durch die bekannte Beziehung  $c = \nu \cdot \lambda$  verbunden. Schon bei der Entstehung der Strahlung tritt die energetische Bedeutung der Frequenz hervor. Je energiereicher der Anregungsvorgang ist, je höher z. B. die Temperatur eines Körpers, oder je größer die kinetische Energie der Kathodenstrahlen in einer Geißlerschen Röhre, desto höher ist die Frequenz der ausgesandten Strahlung, desto kürzer ist ihre Wellenlänge. Der quantitative Zusammenhang zwischen der Energie einer Strahlung und ihrer Frequenz ist durch die Planck'sche Konstante  $h$  gegeben:  $E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ . Für alle forschende Arbeit über den Zusammenhang von Strahlungsenergie und ihrer Wirkung ist es also nötig, monochromatische Strahlung, Strahlung einer Frequenz oder Wellenlänge, zu verwenden. Kennt man die Frequenz  $\nu$  dieser Strahlung, andererseits ihre kalorisch gemessene Intensität  $Q$ , ergibt sich die Anzahl  $n$  der in

dieser Strahlung vorhandenen Quanten der Größe  $h\nu$  aus

$$Q = n \times h\nu; n = \frac{Q}{h\nu} \text{<sup>1)</sup>}$$

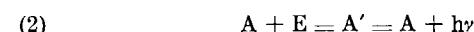
Es ist charakteristisch für die gesamten Betrachtungen der elementaren Wechselwirkungsprozesse von Strahlung und Materie, daß die zur Emission führenden Vorgänge und die Emission selbst in ganz der gleichen Weise behandelt werden, wie die Absorption der Strahlung und die ihr folgenden Prozesse. Es möge eine hinreichende Energie zur Verfügung stehen, um eine bestimmte Frequenz zu erzeugen (z. B. Kathodenstrahlenenergie in einem Gase). Ob diese Energie in Strahlung umgesetzt wird, hängt aber davon ab, ob das Gasatom gerade diese Energie auch in Strahlung umsetzen kann. Wir wollen die zwei möglichen Fälle in einer chemischen Formulierung darstellen:

Das Atom bezeichnen wir mit A, die Energie, welche dem Atom zugeführt wird, etwa die kinetische Energie eines Elektrons, welches auf dieses Atom auftrifft<sup>2)</sup>, mit E. Dann ist die erste mögliche Reaktion



Dieses ist der Fall, daß die Elektronenenergie nicht in Schwingungsenergie, also Strahlung, umgesetzt wird, sondern in Wärme W. Das Atom nimmt die Energie zwar an, bleibt aber innerlich unverändert und verteilt die Energie als kinetische auf sich und andere Atome, die Elektronenenergie liefert eine Temperaturerhöhung.

Der andere Fall mag durch die Gleichung



beschrieben werden. Die Energie sei so groß, und das Atom so gebaut, daß es die Energie zu einer inneren Umwandlung in die geänderte Atomform A' — in ein „angeregtes Atom“ — verwenden kann. Diese Atomform ist aber nicht dauernd stabil, sondern zerfällt im einfachsten Fall in die Ausgangsform A und das Strahlungsquant  $h\nu$ , so daß  $E = h\nu$  ist.

Es sei betont, daß diese Gleichung (2) auch rückwärts gelesen werden darf.

Woher kennt man nun diese Zwischenstufe A'? Der direkteste Nachweis ist der optische. Man kann ihn durch Absorptionsanalyse genau in der gleichen Weise nachweisen, wie man chemische Substanzen durch ihre eigentümlichen Absorptionsspektren nachweist. Weiterhin kann man diesen Zustand durch zugesetzte andere Gase zerstören und in besonderen, uns hier gerade interessierenden Fällen den Energieinhalt dieses an-

\* Obwohl auf Literaturangaben bei der Wiedergabe des Vortrages völlig verzichtet wurde, seien die Leser auf folgende Berichte über verwandte Fragen, die in dieser Zeitschrift erschienen sind, hingewiesen: H. Mark, Ztschr. f. angew. Chem. 40, 196, 645, speziell 649 [1927]. P. Günther, ebenda 41, 1357 [1928]. M. Bodenstein, ebenda 41, 1369 [1928]. R. Glocker, ebenda 41, 240 [1928].

<sup>1)</sup> Analog wie: m Masse einer Substanz, deren Molekül  $\mu$  wiegt. Zahl der Moleküle  $n = \frac{m}{\mu}$

<sup>2)</sup> In diesem Spezialfall bleibt das schnellfliegende Elektron nach Abgabe seiner kinetischen Energie als „ruhendes“ Elektron übrig, es hat dann nur noch die der Gasttemperatur entsprechende Geschwindigkeit.

geregten Atomzustandes A' zu chemischen Reaktionen von zugesetzten Substanzen verwenden, indem das angeregte Atom gewissermaßen als Katalysator wirkt. In diesen Fällen beobachtet man bei der chemischen Reaktion von diesem Atome nichts anderes als eben die Tatsache, daß es als Energieüberträger wirkt. Es kann aber auch sein, daß dieses angeregte Atom selbst andere chemische Reaktionen zeigt als das normale, daß also mit der physikalischen energetischen Anregung auch eine chemische Modifizierung verbunden ist. Beispiele hierfür sind die Bildung von sonst nicht bekannten Molekülen, wie z. B. das Hg<sub>2</sub>, das He<sub>2</sub>, das (HgHe<sub>n</sub>) und andere.

Solche Reaktionen bezeichnet man als *chemische Reaktionen durch Elektronenstoß*. Zu ihnen gehören die Reaktionen unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen oder allgemein von elektrischen Entladungen (etwa der Ozonisator), und schließlich auch die Reaktionen, die durch die  $\beta$ -Strahlenenergie der radioaktiven Substanzen ausgelöst werden. Wir werden nachher sehen, daß die chemischen Reaktionen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen ebenfalls auf solche elektronenchemische Reaktionen zurückzuführen sind. Daß diese Vorgänge häufig auch mit einer Strahlungsemision verbunden sind, kann prinzipiell wichtig sein<sup>3)</sup>; manchmal handelt es sich aber auch nur um gleichzeitig verlaufende Emissionsvorgänge, die mit dem Chemismus nichts zu tun haben.

Wir kehren nun zu der oben angegebenen zweiten Gleichung zurück und wählen den Fall, den wir hier besonders behandeln wollen: daß die dem Atom A zugeführte Energie E eine Strahlungsenergie ist, welche das Atom absorbieren kann. Der Prozeß verläuft dann in genau der gleichen Weise. Die chemische Formulierung

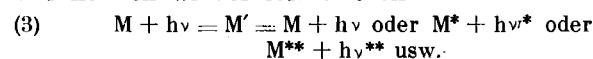


sagt aus, daß das Atom durch die Absorption, also gleichsam durch Vereinigung mit dem „Strahlungsatom“, in den angeregten Zustand A' übergeführt wird und nach einer zwar sehr kurzen, aber meßbaren Zeit diese Energie als Strahlung gleicher Frequenz abgibt („Abdissoziation des Strahlungsatoms“). Man bezeichnet diesen Vorgang als *Resonanzstrahlung*.

Wesentlich anders wird die Erscheinung, wenn nicht ein einzelnes Atom, sondern ein Molekül die Strahlung absorbiert. Wird wieder monochromatische Strahlung, werden also Quanten  $h\nu$  absorbiert, so beobachtet man nicht nur eine Reemission dieser Frequenz, sondern einer ganzen Reihe von Frequenzen. Diese Strahlungen, welche man als *Molekülfluoreszenz* oder *Fluoreszenzspektrum* bezeichnet, sind langwelliger, also von kleinerer Frequenz, als die eingestrahlten Quanten, d. h. sie sind *energiärmer*. Bei dem Umsetzungsprozeß im Molekül sind verschiedene große, aber diskrete Energiebeträge verlorengegangen. Diese Erscheinung beruht darauf, daß die im Molekül vereinigten Atome und Atomgruppen ebenfalls gewisse Schwingungsmöglichkeiten haben, welche in Schwingungen dieser Bestandteile gegeneinander oder umeinander bestehen. Um solche Schwingungen anzuregen, bedarf das Molekül ganz bestimmter Energiebeträge, deren Größe in engster Weise mit der Bindungsenergie zusammenhängt. Man bezeichnet solche intramolekularen Schwingungsenergien kurz als die *Schwingungsquanten*

<sup>3)</sup> Man muß in der Tat bei der Untersuchung von chemischen Reaktionen unter dem Einfluß von Elektronenstoß daran denken, daß hierbei auch eine ultraviolette Strahlungsemision eintritt, so daß mit der Möglichkeit von photochemischen Reaktionen zu rechnen ist.

und die Rotationsquanten. Dieser Umsetzungsprozeß der eingestrahlten Energie ist also nicht mehr eindeutig. Wir können wieder formulieren



In dieser Gleichung bezeichnen die mit Sternchen versehenen  $M^*$  die Moleküle, die in verschiedener Weise Schwingungsenergie oder Rotationsenergie von dem absorbierten Quant  $h\nu$  aufgenommen haben, so daß die mit Sternchen versehenen  $h\nu^*$  alle kleiner sind als das eingestrahlte. Werden also die Moleküle M mit Strahlung der einen Frequenz  $\nu$  bestrahlt, so erhält man ein Fluoreszenzspektrum mit vielen Wellenlängen  $\lambda^*$ , welche alle langwelliger als die eingestrahlten sind. Diese Frequenzen, besser die Frequenzänderungen ( $\nu - \nu^*$ ), ( $\nu - \nu^{**}$ ) sind charakteristisch für das fluoreszierende Molekül. Man benutzt deshalb die Fluoreszenz in der Form der *Fluoreszenzanalyse* zur Feststellung der Anwesenheit von chemischen Molekülen oder in der Physik zur Untersuchung des energetischen und strukturellen Baues von Molekülen. Vielleicht besonders erwähnenswert ist der mit dieser Methode geführte Nachweis von Isotopen, der auf den von der Masse der Molekülbausteine abhängigen inneren Frequenzen beruht. Praktisch besonders wichtig sind die Fälle, wo durch ultraviolettes Licht ein sichtbares Fluoreszenzleuchten erregt wird.

Eine besondere Art von Fluoreszenz stellt die *Phosphoreszenz* dar. Der Primärvorgang und der Sekundärvorgang, die Absorption und die Emission, erfolgt in völlig gleicher Weise wie bei der Fluoreszenz. Geändert ist nur der Zwischenmechanismus, indem die Emission nicht momentan, nur während der Strahlungserregung, erfolgt, sondern lange Zeit nach der Einstrahlung noch fortduert. Die angeregten Moleküle haben eine große Lebensdauer, sie sind relativ stabile Gebilde. Die gesamte ausgesandte Strahlungsenergie bei der Phosphoreszenz ist genau so groß wie die eingestrahlte, aber sie verteilt sich auf eine längere Zeit. Dabei ist die Schnelligkeit des Ausstrahlungsprozesses in weitem Maße z. B. abhängig von der Temperatur der phosphoreszierenden Substanz, je höher dieselbe ist, je energiereicher die Temperaturzusammenstöße, also die Erschütterungen des angeregten Moleküls<sup>4)</sup>, sind, desto schneller erfolgt die Ausstrahlung der absorbierten Energie, bis bei genügend hoher Temperatur die Phosphoreszenz in den spontanen Ausstrahlungsvorgang der Fluoreszenz übergeht. Andererseits kann die phosphoreszierende Substanz bei tiefer Temperatur die aufgenommene Energie lange Zeit aufspeichern, und bei Temperaturerhöhung abgeben. Die Erscheinung der Phosphoreszenz ist an die Anwesenheit von Schwermetallatomen in bestimmten Salzen und Schmelzen gebunden, ihr Spektrum hängt mit dem Schwermetallion zusammen und gestattet somit dessen Feststellung oder eine Analyse seines Spektrums.

Eine eigenartige, der Fluoreszenz verwandte Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie ist erst in neuester Zeit gefunden worden. Wenn Licht auf fein verteilte Materie auffällt, so wird ein Teil desselben nach allen Seiten zerstreut — es ist der Vorgang, welcher uns die Stäubchen der Zimmerluft im Sonnenstrahl oder kleinste Partikelchen im Ultramikroskop erkennen läßt. Auch die einzelnen Moleküle einer festen,

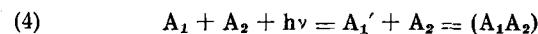
<sup>4)</sup> Solche Ausstrahlung veranlassende, „auslöschende Erschütterung“ wird auch durch ultrarote Bestrahlung hervorgerufen. Hierauf beruht die Methode der Phosphoreszenzphotographie der ultraroten Strahlung.

flüssigen oder gasförmigen Substanz geben als diskrete Körper eine solche Zerstreuung. Man faßt alle diese Zerstreuungsphänomene unter dem Namen „Tyndall-Effekt“ zusammen.

Dieses zerstreute Licht sollte als ein einfacher abgebeugter Teil der auffallenden Strahlung sich von letzterer in seiner Qualität nicht unterscheiden; monochromatisches Licht sollte also monochromatisch ohne Farbenänderung zerstreut werden. Das ist nun, wie der Versuch gezeigt hat, nicht streng der Fall. Wohl enthält die zerstreute Strahlung zum größten Teil Licht der gleichen Qualität wie das einfallende Licht. Aber ein kleiner Betrag zeigt Veränderung der Qualität, der Farbe, welche für das zerstreuende Molekül charakteristisch ist („Raman-Effekt“).

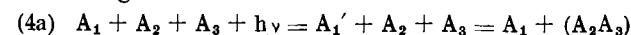
Man beobachtet außer der ohne Wellenlängenänderung abgebeugten monochromatischen Strahlung eine Anzahl von anderen ebenfalls monochromatischen Strahlen, die in der einfallenden Strahlung nicht vorhanden sind. Setzt man statt der Änderung der Wellenlänge wieder die quantenmäßige Änderung der Strahlungsenergie, so ergibt sich, daß die Energieänderung der Strahlung mit bekannten möglichen Energiezustandsänderungen des Moleküls zusammenhängt. Auch bei dem Zerstreuungsprozeß kann also Energie von dem primären Quant  $h\nu$  weggenommen werden, welche zur Anregung innerer Schwingungen des Moleküls verbraucht wird.

Wir gehen nun zu dem Fall über, in welchem ein Gasgemisch aus den Atomen  $A_1$  und  $A_2$ , mit der Frequenz  $\nu$  bestrahlt wird, welche von einem der Atome, z. B.  $A_1$ , absorbiert wird. Dann kann der Fall eintreten, daß das angeregte Atom  $A_1$  mit dem anderen Atom  $A_2$  chemisch reagiert, so daß also die zugeführte Strahlungsenergie in chemischer Reaktionsarbeit verbraucht wird. Diesen Vorgang können wir also formulieren:



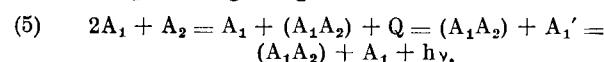
Dieses ist die Gleichung einer photochemischen Reaktion. Bedingungen sind zwei zu erfüllen: Einmal muß einer der Reaktionsteilnehmer die Strahlungsenergie absorbieren, zweitens muß diese Energie der erforderlichen chemischen Reaktionsenergie mindestens gleich (oder größer) sein. Für die primäre photochemische Reaktion gilt das Einstein'sche Äquivalenzgesetz, welches aussagt, daß die Anzahl der chemischen Elementarprozesse gleich ist der Anzahl der absorbierten Quanten. Als besonders bekanntes Beispiel sei die photochemische Silberabscheidung bei dem photographischen Prozeß erwähnt. In sehr vielen Fällen von photochemischen Reaktionen beobachtet man deshalb nicht die Gültigkeit dieses einfachen Gesetzes, weil auf die primäre photochemische Reaktion sekundäre chemische Prozesse folgen, welche besonders durch die Anwesenheit anderer Substanzen sehr stark bedingt sein können. Bekannt sind hier die photochemischen Chlorierungen, die in manchen Fällen, z. B. durch Sauerstoff oder Feuchtigkeit, befördert, in anderen verhindert werden.

Eine besonders wichtige Gruppe von Erscheinungen stellt die sogenannte sensibilisierte photochemische Reaktion dar. In diesen Fällen wird die Strahlungsenergie nicht der zur Reaktion zu bringenden Materie zugeführt, sondern einer beigefügten Substanz, welche nur die Aufgabe hat, die Strahlung zu absorbieren und dann auf die Reaktionskomponenten zu übertragen. Diese Reaktion geht vor sich nach der Gleichung



Das Atom  $A_1$  bleibt also aus der chemischen Reaktion ganz heraus. Es ist im Ausgangs- und Endprodukt in gleicher Art und Menge vorhanden, spielt also die Rolle eines Katalysators. Es ist bekannt, daß die normale photographische Platte für rotes Licht unempfindlich ist. Nicht die zu geringe Energie des roten Strahlungsquantums ist der Grund, sondern die Tatsache, daß dieses Licht von dem Bromsilber nicht absorbiert wird. Setzt man der Platte aber einen absorbierenden Farbstoff zu, so nimmt dieser die Strahlungsenergie auf und überträgt sie auf das Bromsilber. Solche Vorgänge sind auch von entscheidender Bedeutung für die Frage, ob ein Farbstoff ein bestimmtes Gewebe lichtecht oder lichtunecht färbt.

Während bei den photochemischen Prozessen die Reaktionsenergie durch Strahlung zugeführt wird, verwandelt sich bei den Vorgängen der Chemielumineszenz umgekehrt chemische Energie in Strahlung. Ein einfacher solcher Prozeß kann durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden:



Die Atome  $A_1$  und  $A_2$  sollen miteinander reagieren unter Abgabe der Energie  $Q$ ; diese Energie sei genügend groß, um ein Atom  $A_1$  in einen angeregten strahlungsfähigen Zustand überzuführen. Dann wird das Endprodukt der Reaktion das Molekül  $(A_1 A_2)$ , ein normales Atom  $A_1$  und das Strahlungsquant  $h\nu$ . Ein einfacher solcher Prozeß ist das Leuchten bei der Reaktion von Chlor mit Natriumdampf. Andere Fälle kommen vor bei Oxydationsprozessen, bei manchen anderen Chlorierungen, wobei je nachdem, ob ein Atom oder das gebildete Molekül die Reaktionsenergie aufnehmen, Spektrallinien oder Banden emittiert werden.

Die Reaktionsgleichung (5) wäre also fortzusetzen  
 $(A_1 A_2)' + A_1 = (A_1 A_2)^* + A_1 + h\nu^*$  oder  $(A_1 A_2)^{**} + h\nu^{**}$

mit den Gleichung (3) entsprechenden Bezeichnungen.

Weder die photochemischen, noch die chemieluminiszierenden Reaktionen sind auf die leblose Materie beschränkt. Sie spielen in dem Werden und Vergehen der Lebewesen eine große, vielleicht sogar entscheidende Rolle. Fast alle Wachstumsprozesse in der Natur beruhen ja auf photochemischen Reaktionen unter Ausnutzung der stärksten sichtbaren und ultravioletten Lichtquelle, die uns zur Verfügung steht, der Sonne. Der Assimilationsprozeß in der Pflanze, der Einfluß der Sonne auf die lebende Zelle und damit auf den ganzen menschlichen Organismus, die keimtötende Wirkung des ultravioletten Lichtes, besonders in der Gegenwart von Sauerstoff, der Sehvorgang in unserem Auge — alles dieses sind photochemische Reaktionen, deren Ablauf im Primärvorgang an die beiden oben betonten Bedingungen gebunden ist, daß die Strahlung absorbiert wird und daß ihr Quant für die betreffende Reaktion hinreichend groß ist. Es darf aber auch nicht zu groß sein: zu kurzwelliges Licht verbrennt die Haut, zerstört den Sehorganismus. Man darf nicht glauben, daß das Auge auf ultraviolettes Licht nicht reagiert, weil man es nicht „sieht“ — im Gegenteil ist seine Reaktion auf die Netzhaut außerordentlich intensiv und daher gefährlich. Blickt man in eine Ultraviolettlampe durch ein Schwarzglas, so hat man ohne Lichteindruck dennoch das Gefühl der Blendung, welches schwindelerregend wirkt. Ultraviolettes Licht führt schließlich zu Netzhautablösung.

Auch chemieluminiszierende Vorgänge sind in organischen Reaktionen weit verbreitet, das Leuchten von faulem Holz, von verwesenden Fischen, das Meeres-

leuchten durch Leuchtbakterien, die Leuchtkäfer sind Beispiele hierfür.

So lag die Frage nahe, ob auch mit dem organischen Wachstumsprozeß Strahlungsvorgänge verbunden sind, welche sich innerhalb des Körpers abspielen und daher ohne ganz besondere Experimente verborgen bleiben müssen. Es sind in letzter Zeit eine Reihe von Versuchen bekanntgeworden, welche es wahrscheinlich machen, daß bei dem Prozeß der Zellteilung Strahlungsvorgänge eine Rolle spielen. Soweit man die Versuche und ihre Ergebnisse heute übersehen kann, scheint folgende Kette von Reaktionen im Innern des wachsenden Organismus abzulaufen: durch das Sonnenlicht erfolgt eine photochemische Reaktion. Das Reaktionsprodukt derselben — eine chemische Substanz oder ein „angeregter Zustand“ einer solchen diffundiert nach der Wachstumszone und gibt hier zu einer chemieluminiszierenden Reaktion Veranlassung. Die hierbei ausgesandte Strahlung erzeugt im Innern der Zelle eine photochemische Reaktion, deren Ergebnis die Zellteilung ist. Es scheint gelungen zu sein, diese Strahlung auch zu isolieren und ihre Wellenlänge zu bestimmen: es ist ein Wellenbereich um  $340 \mu\mu$ , also solche ultraviolette Strahlung, deren physiologische Bedeutung aus Untersuchungen über die Wirksamkeit des Sonnenlichtes und der Quarzlampenstrahlung schon lange bekannt ist. Vielleicht ist es nicht überflüssig zu betonen, daß die Entdeckung solcher Strahlungsvorgänge in Verbindung mit biochemischen Reaktionen für die Biologie von größter Bedeutung, für die Physik aber in keiner Weise überraschend ist.

In diesem Zusammenhang sollen einige Worte gesagt werden über die heute so sehr akuten Probleme nach der Natur der Vitamine, der Enzyme, Hormone. Ich möchte die Frage so präzisieren: haben wir es hierbei mit Reaktionskomponenten zu tun, welche man als chemische Substanzen etwa mit fester Konstitution, definiertem Schmelzpunkt, einheitlicher Kristallstruktur ansehen kann, deren Isolierung noch nicht gelungen ist; — oder sind es bekannte chemische Substanzen, welche durch Zufuhr von Strahlungsenergie in einen angeregten Zustand gebracht sind, und welche in Folge dieses Energieinhaltes nun bestimmte chemische Reaktionen liefern können. Sie sehen, daß die zweite Frage zu dem vorhin behandelten Problem der lichtkatalytischen Reaktion führt.

Ich glaube, daß man diese Möglichkeit, daß mindestens manche der genannten „Substanzen“ angeregte Zustände solcher Art sind, ins Auge fassen muß; vor allem glaube ich es von dem sogenannten antirachitischen Vitamin. Man müßte also sagen, daß durch Bestrahlung des Ergosterins mit ultraviolettem Licht dasselbe „vitamine“ Eigenschaften erhält, in den vitaminen Zustand übergeführt wird. Durch intensive Bestrahlung wird die Veränderung so weitgehend getrieben, daß der vitamine Zustand sich in eine neue avitamine Form umlagert. Für diese Anregungshypothese spricht auch die Tatsache, daß der vitamine Zustand mit der Zeit, besonders auch durch höhere Temperatur, sich wieder rückverwandelt. Ich möchte also annehmen, daß dieses Vitamin nicht eine neue chemische Substanz ist, sondern daß wir sagen müssen, vitamine nennen wir die Reaktionsfähigkeit des angeregten Moleküls.

In den bis jetzt besprochenen Erscheinungen ist die Energie der Strahlung, die Größe der Strahlungsquanten stets von der gleichen Größenordnung wie die chemische Reaktionsenergie. Wir berechnen dies in

der Art, wie man chemische Reaktionsenergien ausdrückt, d. h. in Cal. pro Mol. Wird ein Mol. Strahlungsquanten von der Frequenz der gelben Natriumlinie zur photochemischen Reaktion verbraucht, so entspricht dies einer Reaktionsenergie von rund 40 Calorien; die hauptsächlichste ultraviolette Strahlung der Quecksilberdampflampe liefert Energien von 90 bis 120 Cal.

Gehen wir nun von dem optischen und ultravioletten Spektralgebiet in das der Röntgenstrahlen über, so haben wir Wellenlängen, welche 1000- bis 10 000mal kleiner sind, also Energiequanten, die um das gleiche größer sind als die eben genannten. Zunächst könnte man glauben, daß auf dieser enorm großen Strahlungsenergie unmittelbar die außerordentlich starke chemische, besonders auch biochemische, „strahlungsphysiologische“ Wirkung der Röntgenstrahlen beruht. Da wir aber bei allen Betrachtungen immer Einzelprozesse prinzipiell zugrundegelegt hatten, so ist die Wirkung der Röntgenstrahlen doch nicht zu verstehen, weil die Energiequanten 1000- bis 10 000mal größer sind als für die chemischen Einzelprozesse erforderlich. Wir müssen also fragen, ob auf irgendeine besondere Weise eine Aufteilung der Strahlungsquanten erfolgen kann, so daß durch einen Quant eine sehr große Anzahl von chemischen Prozessen ausgelöst werden kann. Außerdem dem großen Strahlungsquantum ist charakteristisch für die Röntgenstrahlung ihr großes Durchdringungsvermögen. Wenn wir als Beispiel die Wirkung der Röntgenstrahlen auf den menschlichen Körper behandeln wollen, so werden wir sehen, daß gerade diesem Durchdringungsvermögen eine Hauptrolle kommt.

Die große Durchdringungsfähigkeit bedeutet, daß in einem Körperelement nur sehr wenig Strahlung absorbiert wird, also auch nur wenige der großen Quanten zur Wirkung kommen. Dafür kommen aber auch noch Strahlungsmengen in sehr große Tiefen eines völlig undurchdringlichen Körpers hinein, und selbst geringe absorbierte Energie kann da noch eine Wirkung hervorrufen, wo sonst nur das Messer des Chirurgen Zutritt hat.

So ist die erste besondere Eigenschaft der Röntgenstrahlen die, daß sie ein Transportmittel für Energie in abgeschlossene Gebiete darstellt.

Warum hat nun die kleine absorbierte Strahlungsmenge eine so große Wirkung? Die besondere Größe des Strahlungsquants kann primär nicht der Grund sein, da chemische Reaktionen mit einer Million Calorien Energie unbekannt sind. Hier tritt nun eine neue Wirkung der Röntgenstrahlen ein, die ganz universell allen elektromagnetischen Strahlungen zukommt, der sogenannte „photoelektrische Effekt“. Wenn Röntgenstrahlung absorbiert wird, so werden weitaus die meisten Quanten dazu verwendet, Elektronen aus den absorbierenden Molekülen frei zu machen, und diese Elektronen erhalten als kinetische Energie die ganze große Energie des Strahlungsquants.

Bei einem Absorptionsprozeß wird also ein Elektron losgelöst, welches rund 10 000mal mehr Energie hat, als eine chemische Reaktion bedarf. Ein solches schnelles Elektron hat nun die Fähigkeit, beim Durchgang durch Moleküle, beim Zusammenstoß mit Molekülen, seine Energie in kleinen Portionen abgeben zu können, in Beträgen, die gerade so groß sind, daß sie die Moleküle ionisieren oder anregen, kurz in solche Zustände überführen, in denen sie reaktionsfähig sind. Diese „Anregung“, die wir bei den ersten Betrachtungen durch

Licht vorgenommen haben, wird hier also durch Elektronenstoß erzeugt; ja man muß sogar berücksichtigen, daß ein Körper, in welchem Elektronen solch hoher Geschwindigkeiten vorhanden sind, selbst wieder eine Röntgenröhre oder eine Fluoreszenzlichtquelle darstellt, so daß auch sekundäre langwellige Strahlungen entstehen, welche photochemische Reaktionen im Gefolge haben können.

Es findet also bei der Röntgenstrahlenabsorption eine ganz besonders geartete Aufteilung der Energie auf viele Moleküle statt: das Quant ist viel größer, als es die gewünschte Wirkung erfordert. Mehrere chemische Reaktionen kann ein Quant aber nicht direkt leisten, weil es nur von einem Molekül absorbiert wird. Erst dadurch, daß die Strahlungsenergie zunächst in kinetische Energie eines Elektrons verwandelt wird, kann dieses eine große Anzahl von Molekülen „affizieren“. Der primäre Röntgenstrahl wirkt also nicht mehr direkt durch seine elektromagnetische Strahlungsenergie, nicht mehr als „Strahlungsatom“, sondern stellt lediglich ein Hilfsmittel dar, um an beliebigen Stellen im Innern eines Körpers Elektronenenergie zu erzeugen, welche sich dann auf viele Moleküle verteilt und entweder direkt oder durch zwischengeschaltete Strahlungsvorgänge geeigneter Wellenlängen die chemischen Reaktionen hervorruft.

Ganz gleichartig geht die chemische Wirkung der  $\gamma$ -Strahlen vor sich. Auch sie stellen nur das Transportmittel für die Energie dar. Man ist deshalb schon

vielfach dazu übergegangen, die Elektronen im menschlichen Körper nur an den Stellen zu erzeugen, an welchen sie wirken sollen, da jede Durchstrahlung mit Röntgenstrahlen und  $\gamma$ -Strahlen an andern Stellen unerwünschte Wirkungen hervorbringen kann. Man kann das so machen, daß man etwa in einen Entzündungsherd eine kleine Menge radioaktiver Substanz hineinbringt, welche  $\beta$ -Strahlen, also Elektronen, in das zu affizierende Gewebe entsendet. Auch bei der Therapie oberflächlicher Leiden beginnt man die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen einzuführen, d. h. Elektronen direkt in das Gewebe hineinzuschießen und nicht mehr auf dem Umweg über die Röntgenstrahlen zu erzeugen. Freilich ist die Wirkung solcher Elektronen wegen ihrer starken Absorbierbarkeit nur auf recht dünne Schichten beschränkt. Aber auch hier ist eine „Tiefenwirkung“ nicht ausgeschlossen, wenn „angeregte Moleküle“ entstehen, welche in tiefere Schichten diffundieren und dort zu Reaktionen Veranlassung geben.

Wir sehen, daß auch für die chemische Wirkung genau so wie wir es aus der Atomphysik kennen, Strahlungsquanten und Elektronenenergie einander gleichwertig sind. Die physikalischen Erkenntnisse auf diesem Wechselwirkungsgebiet zwischen diesen Energieformen und der Materie sind sehr weitgehend geklärt und man darf hoffen, daß die weitere Ausgestaltung besonders der Versuchsmethodik nicht nur der wissenschaftlichen, sondern auch der praktischen Chemie, und besonders der Biochemie große Bereicherung bringen wird.

[A. 61.]

## Über die Existenz höherer Stickoxyde.

Von H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 25. April 1929.)

### I.

F. Raschig und W. Prahl haben in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> einige Untersuchungen über die Chemie der Stickoxyde veröffentlicht. Sie konnten danach unter anderem zeigen, daß die oxydative Wirkung nitroser Gase (d. i. ein Gemisch von NO, O<sub>2</sub> und deren Reaktionsprodukten) auf eine Lösung von Zinnchlorür, die beträchtlich größer ist, als dem Oxydationswert der bisher bekannten Stickoxyde entspricht, nicht einem unbekannten höheren Stickoxyde zuzuschreiben ist. Sie wiesen vielmehr nach, daß diese Erscheinung der Oxydationswirkung des beigemengten Sauerstoffs zuzuschreiben ist. Zinnchlorür besitzt hiernach die Eigenschaft, in Gegenwart nitroser Gase gasförmigen Sauerstoff zu binden. Raschig und Prahl konnten des weiteren zeigen, daß bei der Absorption der nitrosen Gase in Schwefelsäure kein Ozon gebildet wird. Die Bildung von Ozon war früher von Raschig<sup>2)</sup> als Argument für die Existenz eines höheren Stickstoffes angesehen worden. Diese neueren Untersuchungen zeigen also, daß unter den erwähnten Bedingungen aus NO und O<sub>2</sub> kein höheres Stickoxyd als NO<sub>2</sub> entsteht. Raschig und Prahl ziehen nun aus diesen Versuchen eine Schlußfolgerung, deren Wortlaut hier wiedergegeben sei: „Für die Existenz höherer Stickoxyde sind daher zurzeit keine Anzeichen vorhanden. Sie sind aus der Literatur zu streichen.“

Wir haben nun, wie wir im folgenden noch näher ausführen werden, auf spektroskopischem Wege ver-

sucht, das von Raschig früher vermutete Oxyd in Gemischen von NO und O<sub>2</sub> nachzuweisen. Diese Versuche führten wie die von Raschig und Prahl zu demselben negativen Ergebnis. Wir glauben jedoch nicht, aus ihnen so weitgehende Schlüsse ziehen zu dürfen, zumal schon seit langem, allerdings unter ganz anderen Versuchsbedingungen, wie Hautefeuille und Chappuis<sup>3)</sup> und Warburg und Leithäuser<sup>4)</sup> gezeigt haben, die Existenz zumindest eines höheren Stickoxydes als sicher anzunehmen ist. Wir selbst konnten in neuerer Zeit durch vorwiegend reaktionskinetische und spektroskopische Untersuchungen genauere Angaben über die Formel und Eigenschaften dieses Stickoxydes machen. Im folgenden sind die Untersuchungen, die sich mit dem Auftreten eines höheren Stickoxydes befassen, kurz angegeben.

### II.

Die Versuche von Hautefeuille und Chappuis und von Warburg und Leithäuser.

Schon 1881 veröffentlichten Hautefeuille und Chappuis (l. c.) Mitteilungen über das Auftreten eines höheren Stickoxydes. Die von ihnen benutzte Versuchsanordnung war im wesentlichen folgende. Sie setzten Luft, also ein Gemisch von Stickoxyd und Sauerstoff, der stillen elektrischen Entladung aus — der hierzu verwendete Apparat entsprach im Prinzip dem heutigen Siemens-Ozonisator — und betrachteten durch ein

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 92, 80 [1881]; 94, 1112, 1306 [1882]. Ann. de l'école Norm. sup. 3, 103 [1884].

<sup>2)</sup> Ann. Phys. 20, 743 u. 23, 209 [1907].

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 253 [1929].

<sup>2)</sup> Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig 1927.