

Chemische Wirkungen von Röntgenstrahlen.

Von Prof. Dr. PAUL GÜNTHER, Berlin.

(Eingeg. 27. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Zusammenfassenden Fachsitzung „Zum Gedächtnis Conrad Röntgens“ auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933*).

Insofern die Röntgenstrahlen wesensgleich sind mit dem Licht und sich nur durch die Wellenlänge davon unterscheiden, muß die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen grundsätzlich aus den wohlbekannten Tatsachen über die Wirksamkeit des Lichtes verständlich sein. Die Wirksamkeit des Lichtes kommt im Sinne des *Einsteinschen* photochemischen Gesetzes so zustande, daß ein einzelnes Molekül oder Atom ein einzelnes Strahlungsquant absorbiert und dadurch in den Besitz der Aktivierungsenergie gelangt, die es zum Weiterreagieren braucht. Auch durch die Absorption eines Röntgenquants kann ein Atom zu chemischem Umsatz befähigt werden.

Aber der Umstand, daß die Röntgenquanten etwa zehntausendmal so groß sind wie die Quanten des sichtbaren Lichtes, ist doch für die chemische Wirksamkeit nicht belanglos. Die Absorption des Röntgenquanten fällt zusammen mit einem Photoeffekt, bei dem wegen der extremen Größe des Röntgenquanten die kinetische Energie des fortgehenden Elektrons groß ist im Vergleich zur Ablösungsarbeit. Das sekundäre Elektron kann auf seiner Bahn durch Stoß weitere Moleküle aktivieren und dadurch weitere chemische Umsätze auslösen. Weil nun die kinetische Energie des Elektrons die Aktivierungsenergien größenordnungsmäßig übertrifft, so wird es sehr viele Aktivierungen bewirken, so daß schließlich neben den durch das Elektron ausgelösten elementaren Umsätzen die Umsätze der wenigen einzelnen Atome, die selbst absorbiert hatten, verschwinden. Im Ergebnis wird für die Größe des chemischen Effektes derjenige Energiebetrag maßgeblich sein, der bei der Einstrahlung auf sekundäre Elektronen übertragen wird. Dabei ist grundsätzlich alles, was auf die Bildung aktiver Moleküle des Ausgangsstoffes folgt, nicht mehr von der Strahlung beeinflusst. Insofern die chemischen Aktivierungen durch den Stoß bewegter Elektronen erfolgen, ist der Mechanismus der chemischen Röntgenstrahlenwirkung dem der chemischen Wirksamkeit von β -Strahlen gleich, weil es für die Fähigkeit bewegter Elektronen, durch Stoß zu aktivieren, selbstverständlich gleichgültig ist, durch welchen Mechanismus im einzelnen sie ihre Energie erhalten haben.

Die Betrachtung röntgenchemischer Wirkungen läuft zu einem Teil auf die Fragestellung hinaus, wieviel Elektronenenergie bei vorgegebener Beschaffenheit des chemischen Systems, der Intensität und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung erhalten werden kann. Zum anderen Teil ergibt sich die rein nach chemisch-kinetischen Gesichtspunkten zu behandelnde Frage, welche chemische Reaktion durch die Aktivierung von Molekülen in dem gegebenen chemischen System ausgelöst wird. Die Frage nach der Größe des chemischen Umsatzes, also nach der Röntgenempfindlichkeit des chemischen Systems im Vergleich zu anderen Systemen bei gleicher Intensität und Beschaffenheit der Einstrahlung und ähnlichen Absorptionsverhältnissen, läuft vornehmlich darauf hinaus, ob auf den Aktivierungsakt eine Kettenreaktion folgt oder nicht.

* Der andere Vortrag, Prof. Dr. W. Gerlach, München, „Entwicklung der Röntgenröhren für die technische und wissenschaftliche Anwendung der Röntgenstrahlen“ wird demnächst in der „Chemischen Fabrik“ erscheinen.

† Der Vortrag war ursprünglich für die Fachgruppe „Photochemie“ bestimmt.

Im röntgenphysikalischen Teil der Betrachtung muß außer über den Photoeffekt noch über einen anderen Weg berichtet werden, der zur Umwandlung aufgestrahlter Röntgenenergie in die Energie sekundärer Elektronen zu führen vermag. Jedes Strahlungsquant hat nach der speziellen Relativitätstheorie die Masse $\frac{h\nu}{c^2}$. Die Streuung der Strahlen an Elektronen kann als ein Zusammenstoß der Strahlungsquanten mit den Elektronen aufgefaßt werden. Wenn die Wellenlänge der Strahlung groß ist und somit die Größe der Quanten und deren Masse entsprechend klein sind, so wird das Strahlungsquant auch an einem locker gebundenen Elektron elastisch reflektiert werden, ohne daß es dazu kommt, daß das Elektron abgerissen und beschleunigt wird. Wird die Masse des Strahlungsquanten aber so groß wie bei den Röntgenstrahlen, so können locker gebundene Elektronen abgelöst und mit einer gewissen Energie in Bewegung gesetzt werden, während die Energie des Strahlungsquanten sich entsprechend verkleinert, was auf eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen hinausläuft. Diese Erscheinung bezeichnet man als Comptoneffekt²⁾. Seine quantitative Bedeutung ergibt sich aus folgenden Zahlen: Außer von der Größe des Quants ist der Effekt jeweils auch noch von dem Winkel abhängig, unter dem die Streuung erfolgt. Bei dem in dieser Hinsicht günstigsten Fall erlangt ein Elektron durch die Streuung der weichen Strahlung 0,71 Å zwar nur eine Beschleunigung von 550 Volt, bei der härteren Strahlung 0,21 Å aber schon eine Beschleunigung von 6150 Volt, also annähernd soviel Energie, wie ein Photoelektron besitzt, das durch die Absorption von Kupfer-K α -Strahlung ausgelöst wird.

Selbstverständlich können diese Rückstoßelektronen so gut wie Photoelektronen durch Stoß Moleküle chemisch aktivieren. Es hängt in jedem Einzelfalle vom Verhältnis der Absorption zur Streuung der Röntgenstrahlen ab, ob für die chemische Aktivierung die Photoelektronen oder die Comptonelektronen die größere Rolle spielen. Wie Absorption und Streuung von der Ordnungszahl der Atome und von der eingestrahlten Wellenlänge abhängig sind, geht aus den Zahlen der Tab. 1 hervor, wo als $\frac{\mu}{\rho}$ die Absorptionskoeffizienten und als $\frac{\sigma_v}{\rho}$ die Streukoeffizienten (beide bezogen auf die gleiche stoffliche Dichte der Substanz $\rho = 1$) für einige Atomarten und zwei Wellenlängen zusammengestellt sind. Wenn langwellige Röntgenstrahlen auf

	$\frac{\mu}{\rho}$		$\frac{\sigma_v}{\rho}$	
	$\lambda = 0,12 \text{ Å}$	$\lambda = 0,71 \text{ Å}$	$\lambda = 0,12 \text{ Å}$	$\lambda = 0,71 \text{ Å}$
C	0,01	0,50	0,14	0,18
Cu	0,28	53,41	0,18	0,29
Pb	4,53	189,38	0,67	0,82

Atome von hoher Ordnungszahl treffen, so sind die günstigsten Bedingungen für zahlreiche Absorptionsakte

²⁾ Ein Comptoneffekt als Wechselwirkung sichtbaren Lichtes und ihm benachbarter Frequenzen mit wirklich ganz freien Elektronen scheint in der Corona der Sonne vorzuliegen.

gegeben. Dabei bleibt die Streuung nicht grundsätzlich aus, sondern sie tritt nur an Bedeutung hinter der Absorption zurück^{a)}. So hat man es im Falle der Einwirkung weicher Strahlen auf die photographische Platte praktisch ausschließlich mit chemisch wirksamen Elektronen zu tun, die durch Photoeffekte ausgelöst sind. Besonders ungünstig für die Absorption von Röntgenstrahlen ist der Fall, daß harte Strahlung auf Atome niedriger Ordnungszahlen trifft. Die sog. Tiefentherapie der Mediziner arbeitet mit extrem kurzwelligen Strahlen und hat als Objekt eben das biologische Gewebe, was nahezu ausschließlich aus leichten Atomen besteht. Die biologische Wirksamkeit dieser Strahlung, die im Grunde auf eine chemische zurückgeht, ist verursacht durch Elektronen, die ihre Energie durch den Comptoneffekt erhalten haben, da die Absorption gegenüber dem Streuvorgang hier ganz zurücktritt. Bei weitgehender Variation der eingestrahnten Wellenlängen kann man in ein und demselben chemischen System das Verhältnis zwischen der durch den Comptoneffekt und der durch den Photoeffekt übertragenen Elektronenenergie weitgehend verändern, und das sind gerade die Fälle, durch deren Erforschung man den Einblick in das Wesen röntgenchemischer Wirkungen gewonnen hat, von dem ich hier berichte.

Aber ehe ich geradeaus zum Bericht über diese einzelnen Untersuchungen fortschreite, möchte ich noch eine andere Wirkung der Röntgenstrahlen erwähnen, die oft mit ihrer chemischen Wirksamkeit in Verbindung gebracht wird, nämlich ihre ionisierende Wirkung. Von *Glocker*^{a)}, dem wir die tiefste Einsicht in die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen verdanken^{b)}, ist gezeigt worden, daß auch der physikalische Effekt der Ionisierung der Größe nach durch die Energie der sekundären Elektronen bestimmt wird, die durch Photo- oder Comptoneffekte ausgelöst werden. Wenn so das Ionisierungsvermögen und die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen auf die gleiche Ursache zurückgehen, ist es verständlich, daß man zwischen ihnen einfache Zusammenhänge findet, z. B. daß pro Ionenpaar immer die gleiche Anzahl von elementaren Umsetzungen erfolgt, unabhängig davon, mit welcher Wellenlänge beide Wirkungen ausgelöst werden. Es entspricht eben einer gegebenen Elektronenenergie, unabhängig davon, auf welchem Wege sie durch Einstrahlung erhalten wurde, immer sowohl eine bestimmte Anzahl von Ionenpaaren wie auch von chemischen Umsätzen. Diese höchst wichtige Beobachtung ist schon von *Fricke* und seinen Mitarbeitern^{c)} gemacht worden, wobei die chemische Reaktion die Oxydation von Ferrosulfat und die Umwandlung von Oxyhaemoglobin in Methaemoglobin in hochverdünnten wässrigen Lösungen war. Man muß aber vom Standpunkt der chemischen Kinetik feststellen, daß die Verknüpfung eines beobachteten chemischen Umsatzes mit der Anzahl gebildeter Ionenpaare, indem sie die beiden Erscheinungen gemeinsame Ursache als Mittelglied überspringt, keinen unmittelbaren Anschluß an unsere Kenntnisse über die wirklichen Elementarvorgänge im chemischen Geschehen gibt. Denn wenn auch ein ionisiertes Molekül oder Atom

zum chemischen Reagieren befähigt sein kann, so verlaufen doch weitaus die meisten chemischen Reaktionen von anderen Zuständen aus. Ein Molekül oder Atom braucht im allgemeinen, um reaktionsfähig zu werden, viel weniger Energie aufzunehmen, als zur völligen Ablösung eines Elektrons erforderlich ist. Bei dem komplizierten Charakter des möglichen Wechselspiels zwischen einem Elektron und seinem Stoßpartner erscheint es vom Standpunkte des Chemikers daher zweckmäßig, als charakteristisch für die Röntgenempfindlichkeit eines chemischen Systems unmittelbar den Betrag der Elektronenenergie anzugeben, der auftreten muß, damit 1 Mol. Umsatz erfolgt. Dies haben zuerst *Glocker* und *Risse* in ihrer Arbeit über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds und des Ammonpersulfats in hochverdünnten wässrigen Lösungen getan.

Trotz dieses Verzichtes auf eine Beziehung des chemischen Umsatzes auf die gebildeten Ionenpaare hat aber der Röntgenchemiker doch mit der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen dauernd zu tun. Die Intensität der Röntgenstrahlen mißt man nämlich nicht wie die des Lichtes, indem man sie völlig absorbieren läßt und sie durch einen geeigneten elektrischen Effekt zur Anzeige bringt, wie dies etwa in der Thermosäule geschieht, sondern eben durch ihre ionisierende Wirkung auf Luft. Nach dieser Methode können so kleine Energiemengen, wie sie bei Röntgenbestrahlungen zumeist auftreten, mit großer Genauigkeit zur Messung gebracht werden. Die international festgelegte Dosiseneinheit der Röntgenstrahlen ist eine Ionisationseinheit, (r), die definiert ist als „die Röntgenstrahlenmenge, die bei voller Ausnutzung der sekundären Elektronen unter Vermeidung der Wandwirkungen in der Ionisationskammer in 1 cm³ Luft bei 0° und 760 mm Druck eine solche Leitfähigkeit bewirkt, daß eine Ladung von einer elektrostatischen Einheit bei Sättigungsstrom gemessen wird“^{d)}. Man mißt die Intensität der Röntgenstrahlen, deren chemische Wirkung man beobachten will, indem man an Stelle des chemischen Systems eine Ionometerkammer setzt.

Um aus der Messung der Röntgenenergie in r-Einheiten nun zu berechnen, wieviel Strahlungsenergie in erg oder cal gemessen insgesamt aufgestrahlt wurde, muß man zwei Größen kennen. Zunächst die Arbeit, die notwendig ist, um ein Ionenpaar in Luft zu erzeugen. Diese ist als eine von den Sekundärelektronen geleistete Arbeit anzusprechen. Sie ist durch die Untersuchungen verschiedener Autoren bekannt und beträgt pro Ionenpaar in elektrischer Maßeinheit etwa 33 Volt · Elektron. Fernerhin muß man wissen, wieviel von der auf das Luftvolumen aufgestrahlten Röntgenenergie in dem Luftvolumen steckengeblieben ist, so daß es zur Leistung der Ionisierungsarbeit verwendet werden konnte. Zur Berechnung dieses in der bestrahlten Schicht verbliebenen Bruchteils der aufgestrahlten Energie braucht man die röntgenphysikalischen Konstanten der Luft für die jeweils gegebene Wellenlänge. Während nun die zuerst genannte Ionisierungsarbeit als konstant zu betrachten ist, ändern sich der Absorptionskoeffizient und der Koeffizient des Rückstoßes bei der Comptonstreuung mit der Wellenlänge, und zwar der Absorptionskoeffizient ganz außerordentlich stark. Um die Umrechnung von den gemessenen r-Einheiten der Röntgendosis in die den Chemiker interessierenden calorischen Einheiten ausführen zu können, muß man also genau die Wellenlänge festlegen, die als für den chemischen Effekt maßgeblich betrachtet werden soll. Es ergibt sich hieraus

^{a)} Dabei kann es bei entsprechend großen Schichtdicken noch zu einer Absorption der gestreuten Strahlung kommen.

^{a)} R. Glocker, Ztschr. Physik 43, 827 [1927].

^{b)} Der Gedanke, daß sekundäre Elektronen chemische Aktivierungen hervorrufen können, ist zuerst von *Krüger* (Physikal. Ztschr. 13, 1040 [1913]) ausgesprochen worden. Allerdings ist dabei an die Erzeugung sekundärer Elektronen durch primäre Kathodenstrahlen gedacht.

^{c)} H. Fricke u. B. W. Peterson, Strahlentherapie 26, 329 [1927], H. Fricke u. St. Morse, Strahlentherapie 26, 749, 757 [1927].

^{d)} R. Glocker u. O. Risse, Ztschr. Physik 48, 845 [1928].

^{e)} Ztschr. Strahlentherapie 30, 602 [1928].

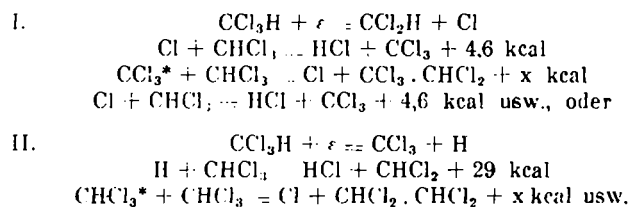
die Forderung, bei röntgenchemischen Versuchen, die in dem hier dargelegten Sinne ausgewertet werden sollen, die Strahlung möglichst weitgehend zu monochromatisieren. Dieses Interesse ist von Fall zu Fall in Einklang zu bringen mit dem entgegengesetzten, durch Anwendung möglichst starker Strahlung die chemischen Effekte quantitativ groß genug werden zu lassen.

Ich komme nun zur Besprechung einiger Beispiele, von denen die ersten als die entscheidenden Prüfungen der Theorie zu gelten haben. Da ist zunächst die Arbeit von *Glocker* und *Risse*⁸⁾ über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds und des Ammonpersulfats in hochverdünnter wässriger Lösung ($1/1000$ molar) zu nennen. Bei den Versuchen wurde monochromatisches Röntgenlicht verschiedener Wellenlängen zwischen 0,19 Å und 1,54 Å eingestrahlt. Aus dem titrimetrisch gemessenen Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds wurde errechnet, wieviel Röntgeneinheiten von der betreffenden Wellenlänge hätten aufgestrahlt werden müssen, damit 1 Mol Umsatz erzielt worden wäre. Dann wurde aus röntgen-physikalischen Daten ermittelt, wieviel von der aufgestrahlten Röntgenenergie in dem durchstrahlten chemischen System in Form von Energie bewegter Sekundärelektronen jeweils steckengeblieben sein mußte⁹⁾. Die Rechnung ergab, daß bei den Versuchen mit vier verschiedenen Wellenlängen dieser Betrag immer gleich herauskam. Durch diese Versuche ist also die vorher ausführlich dargelegte Auffassung bewiesen, daß als maßgeblich für den chemischen Effekt die Energie der sekundären Elektronen anzusprechen ist. Die starke Variation der Wellenlänge bei diesen Versuchen von *Glocker* und *Risse* bringt es mit sich, daß an der Bildung von Sekundärelektronen der Photoeffekt und der Comptoneffekt bei der kürzesten und bei der längsten Wellenlänge in sehr verschiedenem Verhältnis beteiligt sind. Sie erweist also auch — was physikalisch selbstverständlich ist — daß die Comptonelektronen in genau der gleichen Weise zu chemischen Aktivierungen befähigt sind wie die Photoelektronen, sofern nur ihre Energie dazu ausreicht. Die genaue Diskussion der Versuchsergebnisse führt noch zu einer weiteren wichtigen Schlußfolgerung: in den hochverdünnten Lösungen ist an der Absorption und Streuung der Röntgenstrahlen weitaus am meisten das Wasser beteiligt. Es zeigt sich nun, daß der chemische Effekt praktisch völlig durch Sekundärelektronen hervorgerufen wird, die aus dem Wasser stammen, — also gar nicht aus einer der reagierenden Molekülararten. Es handelt sich bei all diesen Feststellungen im Grunde nur um die selbstverständliche Tatsache, daß man einem bewegten Elektron auf keine Weise ansehen kann, woher es stammt und woher es seine Energie erhalten hat.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit von *Glocker* und *Risse* wurde, wie schon erwähnt, von *Fricke* und seinen Mitarbeitern¹⁰⁾ eine andere Reaktion in hochverdünnter wässriger Lösung, nämlich die Umwandlung von Oxyhaemoglobin in Methaemoglobin und von Ferrosulfat zu Ferrisulfat untersucht. Die Ergebnisse stellen, nach dem gleichen Gesichtspunkt betrachtet, auch eine Bestätigung der von *Glocker* und *Fricke* gleichzeitig entwickelten Auffassung dar, daß eben die Energie der Sekundärelektronen für den chemischen Effekt maßgeblich sei. Später wurde eine ähnliche Prüfung dieser Theorie auch an einem chemisch einheitlichen System durch-

geführt, wenn auch nur über einen engeren Wellenlängenbereich. Von *Cronheim*, *Götzky* und *Günther*¹¹⁾ wurde die Stickstoffabsplattung aus dem für diese Versuche von *Götzky*¹²⁾ erstmalig dargestellten Benzophenondiazid unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen messend verfolgt. Die Reaktion führt wahrscheinlich zur Bildung eines Tetrazols. Daß ihr Fortschreiten durch volumetrische Messung der Stickstoffmenge während der Bestrahlung selbst messend verfolgt werden kann, ist neben der hohen Röntgenempfindlichkeit dieses Körpers ein besonderer Vorteil für die Untersuchung. Es stellte sich wieder heraus, daß im Bereich der Wellenlängen von 0,60 Å bis 1,54 Å zur Absplattung eines Mols Stickstoff jeweils so viel Röntgenenergie gebraucht wird, daß der zur Umwandlung in Elektronenenergie gelangende Teil davon immer gleich ist, nämlich etwa 25 kcal beträgt.

Wenn diese bisher genannten Beispiele als Prüfung für die Theorie der chemischen Röntgenstrahlenwirkung zu bewerten sind, so soll das folgende Beispiel auf eine für die Ausbeute bei Röntgenreaktionen besonders wichtige Möglichkeit hinweisen. Von *Cronheim* und *Günther*¹³⁾ wurde gefunden, daß bei der Röntgenbestrahlung von Chloroform Chlorwasserstoff gebildet wird. Die nähere Untersuchung bei monochromatischer Strahlung (0,21 Å) ergab, daß zur Bildung 1 Mols Chlorwasserstoff 21 kcal auf Sekundärelektronen übertragen werden müssen. Da dieser Energiebetrag gar nicht ausreicht, um in dem Chloroform soviel CCl-Bindungen oder CH-Bindungen zu lösen, wie man nachher Chlor- oder Wasserstoffatome im gebildeten Chlorwasserstoff wiederfindet, so muß offenbar auf die Lösung einer einzelnen Bindung hier ein Mechanismus folgen, der den Umsatz vervielfacht. Solche als „Kettenreaktionen“ bezeichneten Mechanismen sind in der chemischen Kinetik und in der Photochemie äußerst zahlreich bekannt. Als Formulierung einer hier möglichen Kette wurde die folgende vorgeschlagen¹⁴⁾:



Bei der Aufstellung eines solchen Schemas muß man immer darauf sehen, daß die Einzelreaktionen thermisch möglich, also exotherm oder doch nur sehr schwach endotherm sind. Wenn auch die hier angenommenen Wärmetönungen nicht als völlig sicher gelten können, so steht doch die Existenz eines solchen Kettenmechanismus, der von dem Röntgenbefund aus energetischen Gründen gefordert wird, auch auf Grund von Beobachtungen ganz anderer Art außer Frage. *Schwab* und *Heide*¹⁵⁾ haben für die Photochlorierung von Chloroform, das in Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, einen ähnlichen Mechanismus annehmen müssen, und

¹¹⁾ G. Cronheim, S. Götzky u. P. Günther, Strahlentherapie 43, 379 [1932].

¹²⁾ S. Götzky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1555 [1931]. Benzophenondiazid ist eine in weißen Nadeln kristallisierende, bei 42° unzersetzt schmelzende Substanz vom spezifischen Gewicht 1,238.

¹³⁾ G. Cronheim u. P. Günther, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, Bd. 9, S. 201 [1930].

¹⁴⁾ Das Zeichen * bedeutet in den folgenden Gleichungen, daß die Atomgruppe einen gewissen Energiebetrag von ihrer Entstehung her als Aktivierungswärme mit sich führt.

¹⁵⁾ G. Schwab u. Heide, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 147 [1930].

⁸⁾ Glocker u. Risse, Ztschr. Physik 48, 845 [1928].

⁹⁾ Über die Einzelheiten einer solchen Rechnung vgl. P. Günther, Ztschr. angew. Chem. 41, 1357 [1928].

¹⁰⁾ H. Fricke u. B. W. Peterson, Strahlentherapie 26, 329 [1927], H. Fricke u. St. Morse, Strahlentherapie 26, 749 u. 757 [1927], Philos. Magazine 7, 129 [1929].

neuerdings hat *Douglas Hill*¹⁶⁾ durch Einstrahlung sehr kurzwelligen Lichtes aus Chloroform über eine Kettenreaktion auch unmittelbar Chlorwasserstoff erhalten können. Auf Grund der Röntgenstrahlenbefunde im einzelnen wurde die Anzahl der einzelnen Kettenglieder größenordnungsmäßig auf 10 bis 20 abgeschätzt. Vom Standpunkt des allgemeinen Interesses an Röntgenreaktionen hat das Auftreten eines derartigen Kettenmechanismus die Bedeutung, daß die Ausbeute dadurch unter Umständen um Größenordnungen erhöht werden kann, so daß solche chemischen Systeme als besonders röntgenempfindlich erscheinen. Die beiden praktisch wichtigsten chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen sind die Silberabscheidung in der photographischen Schicht und diejenigen chemischen Effekte, die den therapeutischen Wirkungen der Röntgenstrahlen zugrunde liegen. Wenn auch im ersten Fall bestimmt kein Kettenmechanismus vorliegt und man im zweiten Falle nichts Bestimmtes darüber sagen kann, so ist doch beiden das gemeinsame, daß die wirklich zur Beobachtung kommende Wirkung durch einen Multiplikationsvorgang von extremer Leistungsfähigkeit mit der Anzahl der wirklichen Anregungsakte verbunden ist. Im photographischen Prozeß vervielfältigt der Entwicklungsvorgang die geringe durch die Strahlenwirkung selbst abgeschiedene Silbermenge, und im Falle der biologischen Wirkung lassen im einzelnen nicht übersichtbare Funktionen aus kleinen Ursachen bedeutungsvolle Wirkungen entstehen.

Die vergleichsweise gewaltsame Art der Anregung durch übermäßig energiereiche Elektronen bringt es mit sich, daß die beobachtbaren Röntgenreaktionen sehr oft einen komplizierten und scheinbar unbestimmten Verlauf nehmen. Dazu kommt noch die experimentelle Schwierigkeit, daß die gesamten Umsätze auch in günstigen Fällen nur gering zu sein pflegen, weil die Röntgenröhren in jedem Falle sehr viel unergiebigere Strahler sind als die Lampen zur Erzeugung sichtbaren Lichtes.

Im Grunde genommen entspricht der Mechanismus der chemischen Röntgenstrahlenwirkung der der Wirkung von β -Strahlen, und so kann man von vornherein annehmen, daß die zahlreichen chemischen Wirkungen, die z. B. *Kailan*¹⁷⁾ oder *Lind*^{18a)} an β -Strahlen studiert haben, auch durch Röntgenstrahlen auszulösen sind. Die Wirkungen des ultravioletten Lichtes mit seinen definierten Quantengrößen erscheinen demgegenüber von einfacherer und besser definierter Art. Ein gutes Beispiel dafür, wie kompliziert eine Röntgenreaktion selbst unter den einfachsten Verhältnissen verlaufen kann, gibt der von *O. Risse*^{18b)} studierte Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds bei höheren Konzentrationen. Hier hätte man von vornherein annehmen können, daß bei der gleichen Strahlungsintensität der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds weitgehend monomolekular verlaufen müsse, indem die durch die Einstrahlung fortlaufend erzeugten Sekundärelektronen als ein aktives Reagens von unveränderlicher Konzentration betrachtet werden könnten. Die Versuche zeigten aber eine viel kompliziertere Konzentrationsabhängigkeit, jedenfalls für kleine Konzentrationen. Die qualitative Untersuchung ergab nun, daß durch Röntgenstrahlen nicht nur eine Abspaltung von Sauerstoff aus dem Wasserstoff-

superoxyd ausgelöst wird, sondern daß auch freier Wasserstoff in geringer Menge dabei abgespalten wird. Ferner wurde festgestellt, daß in einer Gegenreaktion aus Wasser und gelöstem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd zurückentstehen kann. Diese letztere Reaktion ist auch von *Kailan* als β -Strahlenwirkung nachgewiesen. Im ultravioletten Licht können beide Reaktionen nicht unmittelbar erhalten werden.

Nicht als Röntgenreaktion nachgewiesen ist die Zerlegung des reinen Wassers in die Elemente, wie sie z. B. unter dem Einfluß von α -Strahlen erfolgt.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß chemische Wirkungen von Röntgenstrahlen dann zu erwarten sind, wenn das chemische System stark absorbierende Atome enthält (weil der Photoeffekt allgemein doch bessere Elektronenausbeuten ergibt als der Comptoneffekt), und wenn thermisch stark getriebene Reaktionen möglich sind, die vorteilhaft noch über Kettenmechanismen verlaufen. Weil die letztgenannten beiden Bedingungen bei Oxydationsreaktionen sehr oft erfüllt sind, so besteht ein großer Teil der beobachtenden röntgenchemischen Effekte in solchen Oxydationen. So werden Schwefelwasserstoff, viele Jodverbindungen und viele organische Farbstoffe in wäßriger Lösung durch den gelösten Sauerstoff oxydiert. Extrem hochoxydierte Verbindungen wie Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat geben unter Einfluß von Röntgenstrahlen Sauerstoff ab. Viele organische Stoffe wie Tyrosin¹⁹⁾, Tryptophan²⁰⁾, Histidin²¹⁾, Histamin werden in komplizierter Weise verändert. Hierhin gehören auch die Beobachtungen *Kögels*²²⁾ über die chemische Veränderung von Stoffen wie anthrachinolsulfosaurem Natrium, Trinitrobenzoesäure u. a.

Zum Schluß soll noch auf den praktisch so wichtigen Fall der photographischen Platte des näheren eingegangen werden. Wenn die photographische Schicht auch wegen ihrer heterogenen Beschaffenheit nicht als ein besonders günstiges Objekt für röntgenchemische Versuche angesehen werden kann, so rechtfertigt doch ihre große praktische Bedeutung den Versuch, auch diese Reaktion unter den hier vorgetragenen allgemeinen Gesichtspunkt einzuordnen. Schon von *Eggert* und *Noddack* war nachgewiesen worden²³⁾, daß die primäre Silberabscheidung bei der Einstrahlung der Wellenlänge 0,45 Å etwa 1000 Atome je Röntgenquant beträgt. Im sichtbaren Licht wurde von den gleichen Autoren die Quantenausbeute 1 gefunden. Nachdem nun die Quantenausbeute als ein im Bereiche der Röntgenwellenlängen gar nicht zweckvoll anwendbares Maß zur photochemischen Charakteristik des Systems erkannt worden ist, lag es nahe, auch für die photographische Platte den Betrag der Elektronenenergie zu bestimmen, der die Abscheidung eines Moles Silber zur Folge hat. Die Untersuchung wurde von *Günther* und *Tittel*²⁴⁾ für den Laue-Film der I. G. Farbenindustrie (Agfa) ausgeführt. Nach dem Schema der früheren Untersuchungen wurde monochromatisches Röntgenlicht von 0,245 bis 1,54 Å auf die Filme aufgestrahlt und die abgeschiedene Silbermenge durch elektrometrische Titration be-

¹⁹⁾ *W. Stenss* u. *A. Lohmann*, Journ. biol. Chemistry 79, 673 [1928].

²⁰⁾ *Schwerin*, Strahlentherapie 31, 262 [1929], Verhdlg. d. dt. Röntgengesellschaft 1929, 20.

²¹⁾ *O. Risse* u. *Schindler*, zit. nach „Ergebnisse der med. Strahlenforschung“, Bd. 5, 108, Leipzig 1931.

²²⁾ *G. Kögel*, Beil. 1 zur Photograph. Korresp. 1933.

²³⁾ *J. Eggert* u. *W. Noddack*, Ztschr. Physik 43, 222 ff. [1927]; ebenda 44, 155 [1927], 51, 796 [1928].

²⁴⁾ *P. Günther* u. *H. Tittel*, Ztschr. Elektrochem. 39, 646.

¹⁶⁾ *Douglas, Hill*, Amer. Chem. Soc. 54, 32 [1932].

¹⁷⁾ *A. Kailan*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 1911, 1914, 1917--1926; Ztschr. physikal. Chem. B. 95, 215 [1920]; Bd. 98, 474 [1921].

^{18a)} *S. C. Lind*: The chemical effect of Particles and Electrons, New York 1928.

^{18b)} *O. Risse*, Ztschr. physikal. Chem. (A) 140, 133 [1929].

stimmt. Die Schwierigkeit der Untersuchung lag hierbei darin, daß das bekannte Fehlen einer Kettenreaktion nur extrem kleine Ausbeuten erwarten ließ, während andererseits aus den früher dargelegten Gründen die Verwendung möglichst gut monochromatisierter Strahlung wünschenswert war. Die Untersuchungen ergaben für die angewandten vier Wellenlängen einen Betrag von etwa 1200 kcal in immerhin so guter Übereinstimmung, daß schließlich auch die Reaktion der photographischen Schicht als eine Bestätigung für die Maßgeblichkeit der Sekundärelektronenenergie für die chemische Wirksamkeit angesehen werden kann. Die beobachteten Absolutwerte der Silberabscheidung stimmten mit den von *Eggert* und *Noddack* ermittelten befriedigend überein. Unterstellt man, daß der photographische Entwicklungsprozeß jedenfalls bei geringen Schwärzungen einfach auf eine Multiplikation der primär abgeschiedenen Silbermenge hinausläuft, so steht dieser Befund auch in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Glocker* und *Berthold*²⁵⁾ über die entwickelte Platte. Diese Autoren hatten einen Zusammenhang zwischen dem Schwärzungsvermögen von Röntgenstrahlen und ihrem Ionisierungsvermögen auf Luft festgestellt, die eben beide durch die jeweilige Ausbeute an Sekundärelektronen bestimmt werden. Die praktisch interessierende Röntgenempfindlichkeit der entwickelten photographischen Platte ist im wesentlichen durch das Absorptionsvermögen der Schicht bestimmt.

Es ist auffällig, wie groß der Betrag der Sekundärelektronenenergie für die Reaktion der photographischen Schicht gefunden worden ist, wenn man bedenkt, daß nach *Frankenburger*²⁶⁾ nur 65 bis 69 kcal für den Übergang des Elektrons vom Bromion auf das Silberion notwendig sind. Aber im Grunde ist dies nur eine Wiederholung des Befundes von *Eggert* und *Noddack*, die mit einem Röntgenquant, das 10 000mal größer war als ein Lichtquant, nur eine 1000mal größere Silberabscheidung erhielten. Rechnet man mit Elektronenenergien, so ergibt sich eine Ausnutzung der Energie der Sekundärelektronen für den chemischen Prozeß im Betrage von 5 bis 6%. Bemerkenswerterweise führt ein anderer Fall, bei dem eine gleiche Überschlagsrechnung möglich ist, zur gleichen Größenordnung der Ausnutzung. Bei der Röntgenzersetzung des Chloroforms wurde auf Grund von Beobachtungen eine Kettenlänge von 10 bis 20 Gliedern unterstellt. Hält man sich an die letztere Zahl, so bedarf der chemische Primärakt

²⁵⁾ R. Glocker u. R. Berthold, Ztschr. Physik 31, 259 [1925].

²⁶⁾ W. Frankenburger, Ztschr. physikal. Chem. 105, 273 [1923].

offenbar das 20fache der zur Bildung eines Mols Chlorwasserstoff erforderlichen Elektronenenergie, also etwa 420 kcal. Dieser Primärakt besteht nun zweifellos in der Ablösung eines Chloratoms oder eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff in Chloroform, wozu etwa 73 bzw. 97 Kalorien notwendig sind. Die Ausnutzung der Energie der Sekundärelektronen zur Lösung chemischer Bindungen beträgt also unter der Annahme einer Kettenlänge von 20 Gliedern etwa 20%. Bei einer Verdoppelung oder Vervierfachung der Kettenlänge, wie sie mit dem über die Röntgenzersetzung vorliegenden Versuchsmaterial ohne weiteres vereinbar ist, würde man auf 10 bzw. 5% Ausnutzung kommen, also in dieselbe Größenordnung, wie sie bei der photographischen Schicht sicher hat festgestellt werden können. Die Deutung dieses Befundes ist darin zu suchen, daß die sehr energiereichen Elektronen ihre Energie nicht in die vielen kleinen Beträge unterteilen, die zur chemischen Anregung gerade notwendig sind, sondern daß beim Stoß die Stoßpartner sehr viel tiefer gehende Änderungen erfahren, wie z. B. die Anregung kernnaher Niveaus. Wenn die so übertragene Energie auch durch Ausstrahlung wieder abgegeben werden und durch neue Absorptionsakte wieder anderen Partnern zugute kommen kann, so verläuft doch dieser Umweg längst nicht quantitativ in dem Sinne, daß schließlich alles auf die geringen Größen der chemischen Anregungsenergien unterteilt wird. So ergibt sich in bezug auf die chemische Ausnutzung ein geringer Nutzeffekt. Insofern die chemische Wirksamkeit von Röntgenstrahlen wesentlich mit der von β -Strahlen ist, hat es auch Sinn, sie mit der chemischen Wirksamkeit von α -Strahlen zu vergleichen. Es ist bemerkenswert, daß *Lind*²⁷⁾ bei Beobachtungen über die Wirksamkeit von α -Strahlen für die Umwandlung ihrer Energie in chemische Energie in der entsprechenden Weise ganz ähnliche Ausnutzungsfaktoren berechnet. So ergibt sich für die Zersetzung von Wasser durch α -Strahlen 6,4%, von Chlorwasserstoff 1,8%, von Schwefelwasserstoff 6,7% und von Ammoniak 1,2%.

Die Röntgenstrahlen stellen selbst eine hoch qualifizierte Form von Energie dar, indem sie in der Röntgenröhre mit geringem Nutzeffekt (etwa 1%) aus elektrischer Energie umgewandelt werden. Wenn man sie in ihren chemischen Wirkungen weiterhin in chemische Energie verwandelt, so tritt hierbei sogar in Bezug auf den absorbierten Bruchteil noch einmal ein Verlust von ähnlicher Größenordnung auf. [A. 88.]

²⁷⁾ S. C. Lind: The chemical effects of α -particles and electrons, S. 140 (New York 1928).

Über den Basenaustausch von Kohlenaschen.

Von Dr. H. MÖNNIG,

(Eingeg. 10. Juli 1933.)

Chem. Laboratorium der Westfälischen Berggewerkschaftskasse, Bochum.

Der Basenaustausch in Ackerböden ist eine schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannte Tatsache; danach enthält der Boden Silicate, die die Basen der mit ihnen in Berührung gelangenden Alkali- und Ammonsalze aufzunehmen imstande sind und dafür Calcium und Magnesium in äquivalenter Menge abgeben. Es bildet sich also z. B. ein unlösliches Natrium-Kalium- oder Ammonium-Tonerde-Silicat einerseits und andererseits lösliches Calcium- oder Magnesiumchlorid.

Für die künstliche Düngung ist dieser Vorgang sehr wichtig, wird doch dadurch verhindert, daß die löslichen Düngesalze in tiefere Erdschichten versickern oder weggeschwemmt und so der Aufnahme durch die Pflanzen

entzogen werden. Ein Boden mit größeren Mengen solcher austauschfähiger Silicate ist daher für den Pflanzenwuchs besonders günstig.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten verschiedener Kohlen bezüglich der Austauschfähigkeit ihrer Aschenbestandteile untersucht. Die Versuche wurden deshalb nicht mit der veraschten Kohle vorgenommen, da sich die mineralischen Bestandteile durch den Verbrennungsprozeß wesentlich verändern; so wird z. B. etwa vorhandenes Calciumcarbonat zersetzt ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$), und das beim Verbrennen des Pyrits entstandene SO_2 ($\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{FeSO}_4$) kann durch den entstandenen gebrannten Kalk absorbiert werden.