

## Die chemischen Wirkungen der radioaktiven Strahlungen.

Von Dr. OTTO WERNER, Stuttgart und Dr. VERA SENFTNER, Berlin/Münster i. W. (Eingeg. 1. April 1935)

Im Jahre 1896 legte *H. Becquerel* ein fluoreszierendes Uransalz auf eine mit schwarzem Papier bedeckte photographische Platte und entdeckte so an der nach der Entwicklung auftretenden Schwärzung als erster die chemische Wirkung der vom Uran ausgehenden Strahlen und damit diese später nach ihm benannten Strahlen selbst. Hierbei bedeutet es keineswegs eine Schmälerung seines Verdienstes, sondern nur einen interessanten Beitrag zur Psychologie der Entdeckungen, wenn man anmerkt, daß er bei diesem Versuch von einer, wie sich später herausstellte, falschen Theorie ausging.

Dieser grundlegende Versuch enthält bereits das Vorbild für alle später beobachteten chemischen Wirkungen der radioaktiven Strahlungen. Wie beim Bromsilber die Wirkung der strahlenden Energie darauf beruht, daß von einem Bromion ein Elektron losgelöst wird und an ein topographisch günstig gelegenes Silberion angelagert wird, so ist auch der Primäreffekt bei allen anderen durch radioaktive Strahlungen ausgelösten Reaktionen in der Ablösung eines Elektrons unter der Einwirkung der Strahlung zu suchen, gleichgültig, ob die erregende Strahlung eine Korpuskularstrahlung oder eine Wellenstrahlung ist.

An diese durch die radioaktive Strahlung ausgelöste Primärreaktion schließen sich, wie bei den meisten photochemischen Reaktionen, häufig Sekundärreaktionen an, die jene Mannigfaltigkeit der Umsetzungen herbeiführen, die als Dissoziation, Assoziation oder Polymerisation die Welt der tatsächlich beobachteten Erscheinungen umfassen.

Im folgenden sollen zunächst die bei Mineralien, Gläsern und Salzen als Folge radioaktiver Bestrahlung auftretenden Verfärbungen und Luminescenzerscheinungen besprochen werden. Anschließend werden qualitativ einige besonders charakteristische Dissoziations-, Assoziations- und Polymerisationserscheinungen behandelt, um weiterhin im Anschluß an die Arbeiten von *Lind*, *Bodenstein* und anderen kurz auf die quantitativen Zusammenhänge einzugehen.

## 1. Chemische Wirkungen in festen Substanzen.

Neben der Wirkung der neuen Strahlung auf die photographische Platte war eine der auffallendsten Erscheinungen die Verfärbung der meisten mit den radioaktiven Präparaten in Berührung gebrachten Materialien. Vor allem die zur Aufbewahrung dienenden Gläser zeigen (bei starken Präparaten oft schon nach kurzer Zeit) eine charakteristische Verfärbung, die je nach der Glassorte in bräunlichen oder bläulich-violetten Tönen spielt. Neben der Verfärbung beobachtet man vielfach auch, insbesondere bei einigen natürlich vorkommenden Mineralien, eine starke Fluoreszenz (Kunzit orange, Scheelit blau). Die Verfärbung wird oft schon durch Sonnenlicht, immer aber durch Erwärmung rückgängig gemacht, dabei tritt häufig eine schöne Thermolumineszenz auf. Bestrahltes Quarzglas z. B., das durch die Bestrahlung nicht sichtbar oder nur schwach rauchig verfärbt wird, strahlt beim Erhitzen ein schönes bläulich-weißes Licht aus. Bekannt sind ferner die durch die  $\alpha$ -Strahlen in Zinkblende, Diamant und Erdalkaliphosphoren erregten Szintillationen, die im sog. Spinthariskop vor der Entdeckung der *Wilson*-Methode und der *Geiger-Müller*-Zählrohre vielfach zu qualitativen und quantitativen Untersuchungen Verwendung gefunden haben und teilweise auch

heute noch finden. Heute sind Mischungen von Zinkblende und anderen Phosphoren mit radioaktiven Substanzen, z. B. mit radiumhaltigem Mesothorium, als Leuchtfarben vielfach in Gebrauch.

Die folgende Tabelle (nach *S. C. Lind*<sup>1)</sup>) enthält eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten an Mineralien und Edelsteinen beobachteten Verfärbungs- und Luminescenzerscheinungen.

Tabelle 1.

Material	ursprüngl. Farbe	Fluoreszenz	Verfärbung	Thermolumineszenz
Steinsalz ...	farblos	—	schwach bernsteingelb	—
Sylvin .....	farblos	—	blau	bläulichweiß
Flußspat ...	rosa	bläulichweiß	grünlichblau	gelborange
Kunzit .....	lila	orange	grün	bläulichweiß
Quarz .....	farblos	—	—	—
Saphir				
natürlich ..	farblos	—	kanariengelb	schwach gelb
künstlich ..	blau	—	graugrün	—
farblos	—	—	kanariengelb	schwach gelb
rosa	—	—	dunkelorange	orange
Topas .....	farblos	—	bräunlich-bernsteingelb	—
Diamant ...	farblos	blau	graugrün	—

Der Primäreffekt besteht in allen Fällen in der Lösung eines Elektrons, z. B. vom Chlorion im KCl; das Elektron wird darauf an ein günstig gelegenes Kaliumion angelagert, welches hierdurch seinen Ionencharakter verliert und zu einem neutralen Metallatom wird. Eine große Zahl von so ausgeschiedenen Kaliumatomen bewirkt, daß sie im roten Teile des Spektrums eine Absorptionsbande haben, die bekannte, makroskopisch zu beobachtende Violettfärbung des Sylvens<sup>2)</sup>. Wie nun beim Bromsilber die Voraussetzung für die Neutralisation eines Silberions durch das bei Bestrahlung mit gewöhnlichem Licht oder auch mit radioaktiven Strahlungen bzw. Röntgenstrahlen losgelöste Elektron ist, daß das Silberion sich in einer zum Elektron günstigen Lage befindet (denn von dreihundert abgelösten Elektronen gelangt immer nur eins an ein Silberion), so ist auch bei der Abscheidung von atomarem Kalium im Sylvin notwendig, daß das losgelöste Elektron auf ein Kaliumion trifft, das sich aus irgendeinem Grunde in einem Zustand der Aufnahmebereitschaft für das Elektron befindet. Der Grund dafür, warum sich immer nur einzelne Metallionen in einem solchen Zustand der Aufnahmebereitschaft befinden, ist heute noch keineswegs völlig geklärt. Ganz allgemein scheint jedoch die Voraussetzung für das Auftreten sowohl von Szintillationen und Fluoreszenz in den sog. Phosphoren als auch der Verfärbung, z. B. in dem am häufigsten untersuchten Steinsalz und Sylvin, zu sein, daß einzelne Atome sich in einem Zustand erhöhter Beweglichkeit befinden. Bei Salzkristallen können dies Eigenatome sein („Lockerstellen“), bei den Phosphoren ist das Auftreten von Fluoreszenz

<sup>1)</sup> *S. C. Lind*, The chemical effects of  $\alpha$ -Particles and Elektrons. New York 1928 (neueste Aufl. 1931).

<sup>2)</sup> Auch die Entstehung der Blaufärbung im natürlich vorkommenden Steinsalz wird bekanntlich auf radioaktive Einflüsse zurückgeführt. Vgl. z. B. *H. J. Born*, Chem. d. Erde 9, 65 [1934].

oder Szintillationen an das Vorhandensein von eingelagerten Fremdatomen geknüpft (z. B. Kupfer oder seltene Erden). Die eingelagerten Fremdatome bewirken eine Gitterverzerrung, die sich in einer Erniedrigung der Frequenz und damit der zur Anregung der Schwingung der Gitterbausteine notwendigen Energie äußert<sup>3)</sup>. Hierbei ist es anscheinend qualitativ gleichgültig, ob der Fremdkörper in eine Gitterlücke eingelagert wird (wie bei den Erdalkaliphosphoren) oder ob er als Substitutionsmischkristall eingebaut wird<sup>4)</sup>. In beiden Fällen verursacht der Fremdkörper eine Gitterveränderung, die sich z. B. oft röntgenographisch nachweisen lässt, und die gegenüber dem unverzerrten Gitter eine Zunahme der inneren Energie bedeutet. Eine ähnliche Wirkung wie eingelagerte Fremdatome haben auch Kristallbaufehler (*Smekal*<sup>5)</sup>), die entweder durch Störung des natürlichen Wachstums der Kristalle entstanden sein können oder auch nachträglich durch Druck oder Deformation erzeugt werden können (*Przibram*<sup>6)</sup>). Deformation durch einseitigen Druck z. B. hat eine Gitterverzerrung zur Folge, die sich in einer erleichterten Verfärbbarkeit durch radioaktive Strahlungen äußert. Hierbei konnte *Przibram* zeigen, daß die Temperatur, bei der die Verfärbung wieder rückgängig gemacht wird, um so niedriger liegt, je höher vorher die Druckbelastung gewesen war, eine völlige Analogie also zu den Rekristallisationsvorgängen in Metallen.

Es ist naheliegend, von den bei der Salzverfärbung beobachteten Erscheinungen und gewonnenen Erfahrungen auf die Vorgänge beim photographischen Prozeß zurückzuschließen und einmal die Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit der photographischen Emulsionen von diesem Standpunkte aus zu betrachten.

Die erste Analogie würde darin bestehen, daß in das Bromsilberkorn eingelagertes  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$  sowie organische Silberkomplexe eine Verzerrung des Bromsilbergitters bewirken, ähnlich wie die Fremdatome im Steinsalzkristall oder in den Phosphoren<sup>7)</sup>. Durch die Gitterverzerrung wird die Beweglichkeit der Ionen erhöht, und damit wächst die Wahrscheinlichkeit, daß ein losgelöstes Elektron auf ein günstig gelegenes Silberion trifft.

Die zweite Analogie bezieht sich auf die Folgen der Deformationswirkung unter äußerem Druck. Nun übt die trocknende Gelatine zweifellos auf das eingelagerte Halogensilberkorn einen starken allseitigen Druck aus, dessen Wirkung um so stärker sein wird, je größer dieses Korn ist; die Folge ist wieder eine Zunahme der inneren Energie des Bromsilberkristalls, die, ähnlich wie bei der Einlagerung von Fremdatomen sich in einer erhöhten Photolysierbarkeit äußern wird. Neben der unbestrittenen Einwirkung der Reifungssubstanzen und der Reifungstemperatur auf das Halogensilberkorn könnte ihre Wirkung auf die Gelatine eine solche sein, daß die Dynamik der beim Er-

<sup>3)</sup> *Tomaschek*, Physik. Z. 33, 878 [1932].

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu *H. J. Born* l. c. über die Wirkungen kleiner Mengen eines mischkristallartig eingebauten komplexen Bleichlorids auf die Verfärbbarkeit von Steinsalz und Sylvan. Es handelt sich hierbei um sog. anormale Mischkristalle. Vielleicht könnten eingehende Untersuchungen über die Verfärbbarkeit binärer Salzsysteme auch zu neuen Erkenntnissen hinsichtlich der tieferen Natur des Unterschiedes zwischen normalen und anormalen Mischkristallen führen. Vgl. ferner auch *A. Smekal*, Physik. Z. 85, 643 [1934].

<sup>5)</sup> *Smekal*, z. B. Physik. Z. 34, 633 [1933].

<sup>6)</sup> *Przibram*, z. B. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 490 [1932].

<sup>7)</sup> Ähnlich wie das Steinsalz verhält sich übrigens auch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gegenüber radioaktiver Bestrahlung. Allerheiltes  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , das unter günstigen Bedingungen in völlig ungestörtem Zustand auskristallisiert ist, wird durch Radiumbestrahlung nicht verfärbt. Schon ein Gehalt an verunreinigendem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  von 1:25000 ruft eine Grünfärbung bei Bestrahlung hervor; reines, gepreßtes  $\text{K}_2\text{SO}_4$  färbt sich bei Bestrahlung violet (vgl. *Przibram* l. c.).

starren und Eintrocknen der Emulsion auf die Halogensilberkörner ausgeübten Druckwirkung eine optimale ist im Hinblick auf den gewünschten Effekt, d. h. der Empfindlichkeitssteigerung<sup>8)</sup>.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch kurz auf die Bedeutung der Verfärbungerscheinungen für die Altersbestimmung von Mineralien hingewiesen. In einigen Glimmern, Spinellen und Flußspaten, wie auch im Steinsalz, findet man bisweilen sogenannte pleochroitische Höfe oder Verfärbungshöfe, die ihre Entstehung dem Einschluß von Spuren uran- oder thoriumhaltiger Substanzen verdanken. Man beobachtet in Dünnschliffen dieser Mineralien unter der Lupe konzentrische Kreise: Ihre Entstehung ist auf die färbende Wirkung der  $\alpha$ -Strahlen von Muttersubstanz und Zerfallsprodukten, die verschiedene Reichweite haben, zurückzuführen. Es gelingt auf diesem Wege noch die Wirkung von  $10^{-17}$  g Radium nachzuweisen, da im Laufe der geologischen Zeiträume sich die Wirkung der Bestrahlung dauernd summiert hat. Mit einigen Vorbehalten kann man so aus der Intensität der Färbung und aus der evtl. mikroskopisch auszumessenden Uranmenge einen Rückschluß auf das Alter des Minerals ziehen, der in einigen günstigen Fällen zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden gewonnenen Ergebnissen führt.

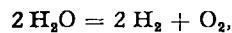
## 2. Reaktionen in Gasen und Flüssigkeiten.

Wie bereits mehrfach erwähnt, besteht der Primärerffekt der chemischen Wirkung der radioaktiven Strahlungen in der Lösung eines Elektrons. Im Falle eines festen Ionengitters führt dieser Vorgang zur Neutralisation durch Anlagerung des vom negativen Ion losgelösten Elektrons an das positive Ion. Im Falle der elektrisch neutralen atomaren oder molekularen Gase oder Flüssigkeiten führt die Ablösung eines Elektrons zur Bildung von Ionenpaaren. Der Atom- oder Molekülkern, von dem das Elektron losgelöst wurde, bleibt als positives Ion zurück, während das Elektron sich schleunigst einen neuen Partner sucht und durch Anlagerung an eine Neutralmolekel diese in ein negatives Ion verwandelt. Hierbei beschränkt sich infolge der den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Teilchen innewohnenden großen kinetischen Energie der Primärerffekt nicht auf die Lösung eines Elektrons pro  $\alpha$ -Teilchen oder  $\beta$ -Teilchen, sondern diese Korpuskeln ionisieren längs des von ihnen durchlaufenen Weges eine sehr große Anzahl von Atomen und Molekülen, eine Erscheinung, die sich durch die *Wilsonsche* Methode der Nebelspurbahnen in besonders schöner Weise hat sichtbar machen lassen. Ein einzelnes  $\alpha$ -Teilchen von  $\text{RaC}'$  z. B. erzeugt auf seinem ganzen Wege (die Reichweite beträgt in Luft unter Normalbedingungen 6,60 cm) 237000 Ionenpaare, während ein  $\beta$ -Teilchen trotz seiner größeren Geschwindigkeit (0,3—0,98 der Lichtgeschwindigkeit), aber wegen seiner im Vergleich zum  $\alpha$ -Teilchen weit geringeren Masse nur  $1/200$  der von einem  $\alpha$ -Teilchen durchschnittlich pro Zentimeter Weg erzeugten Ionenpaare liefert. In jedem Falle aber führt die Bestrahlung zu einer starken Vermehrung der potentiellen Energie des bestrahlten Systems. Hinzu kommt noch, daß die beiden Spaltstücke, positives Ion und Elektron, durch den Aufprall außer der Ionisierung noch einen zusätzlichen Bewegungsimpuls erhalten, dessen Energie sie durch Stöße an benachbarte Moleküle weiterzugeben vermögen, die so ebenfalls in einen angeregten Zustand versetzt werden. Am Ende des Primärprozesses steht also ein Gemisch von positiven und negativen Ionen sowie von angeregten und

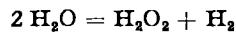
<sup>8)</sup> Vgl. hierzu auch die Erklärungen von *E. Tiede* und *P. Wulff* über die Ursache des Auftretens der Phosphoreszenz bei den Organoborsäure-Phosphoren, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 588 [1921]; ferner auch die Gelatinephosphore von *Wiedemann*.

zu Atomen aufgespaltenen Molekülen. Diese vermögen nun im Sekundärprozeß in der verschiedenartigsten Weise miteinander zu reagieren.

So wird z. B. Sauerstoff unter dem Einfluß der Strahlung partiell atomar aufgespalten, wobei die O-Atome sich mit weiteren O<sub>2</sub>-Molekülen zu O<sub>3</sub>-Molekülen assoziieren. Diese Ozonbildung ist die Ursache der häufig in der Nähe von radioaktiven Präparaten beobachteten Oxydationswirkungen an Metallen oder auch an organischen Farbstoffen wie Indigo oder Chlorophyll. Ferner dürfte auch die Zerstörung von Papier, Seide und ähnlichen häufig zur Verpackung von Radiumröhren verwendeten Materialien auf eine Oxydation als Folge der Ozonbildung zurückzuführen sein. Wasser wird durch die Strahlung in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Hierbei ist als bemerkenswert hervorzuheben, daß die entstehende Wasserstoffmenge keineswegs in einem stöchiometrischen Verhältnis zu der erzeugten Sauerstoffmenge steht, sondern daß vielmehr immer ein Überschuß an Wasserstoff gefunden wird, der unter Umständen bis zu 36% mehr als die theoretische Menge betragen kann. Wie Kernbaum<sup>9)</sup> als erster zeigte, ist die Ursache für das Auftreten von überschüssigem Wasserstoff darin zu suchen, daß neben der Wasserzersetzung im Sinne der Gleichung:



noch eine Zersetzung nach der Gleichung:



herläuft, die eine Folge der meist gleichzeitig vorhandenen  $\beta$ -plus- $\gamma$ -Strahlung ist.

Wieweit bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung in dem Wasser gelöster Sauerstoff eine Rolle spielt, soll hier unerörtert bleiben<sup>10)</sup>. Jedenfalls aber ist es eine Tatsache, daß die  $\alpha$ -Strahlung allein (d. h. ohne gleichzeitige Einstrahlung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen) zur Knallgasbildung im theoretischen Verhältnis führt. Bis zu einem gewissen Grade wird dieser Unterschied verständlich, wenn man bedenkt, daß der Energieaufwand im Sinne der ersten Gleichung 116 kcal beträgt, während für eine Zersetzung im Sinne der zweiten Gleichung nur etwa 92 kcal aufzuwenden sind. Lind<sup>11)</sup> hat nach Messungen von Usher<sup>12)</sup> berechnet, daß die Wirkung der  $\alpha$ -plus- $\beta$ -plus- $\gamma$ -Strahlen von im Gleichgewicht zerfallendem Radon etwa 75 mal größer ist als die Wirkung der von einer gleichen Menge Radon produzierten  $\beta$ -plus- $\gamma$ -Strahlen allein. Die Energie der  $\beta$ -plus- $\gamma$ -Strahlen ist augenscheinlich für eine Zersetzung im Sinne der Gleichung 1 nicht ausreichend.

Organische Substanzen werden unter der Einwirkung der radioaktiven Strahlen meist unter Gasentwicklung zerstellt; Gase wie HCN und ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden unter Bildung fester und flüssiger Produkte polymerisiert.

Die hier kurz angedeuteten qualitativen Ergebnisse lassen schon erkennen, daß eine quantitative Behandlung des Reaktionsverlaufes meist auf nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten stoßen wird.

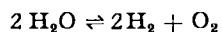
Wie bei allen photochemischen Reaktionen, so ist auch bei den durch radioaktive Strahlungen ausgelösten Reaktionen die Frage nach der Gültigkeit oder Anwendbarkeit des Einsteinschen photochemischen Äquivalenzgesetzes von höchstem Interesse, denn sie bildet den Ausgangspunkt für die quantentheoretische Behandlung der durch die Strahlenwirkung ausgelösten Umsetzungen. Das photochemische Äquivalenzgesetz sucht bekanntlich die

Zahl M der bei einer photochemischen Reaktion entstehenden oder verschwindenden Molekülen in Beziehung zu setzen oder vielmehr gleich zu setzen mit der Zahl der absorbierten Quanten N, derart, daß das Verhältnis  $M/N = 1$  sei. Hier erhebt sich sofort die Frage nach der Bedeutung des Wortes Elementarquant in bezug auf die verschiedenen radioaktiven Strahlungen. Am einfachsten ist diese Frage für die  $\gamma$ -Strahlung zu beantworten, denn diese ist eine Wellenstrahlung und unterscheidet sich von dem gewöhnlichen sichtbaren Licht nur durch die Frequenz. Da die Frequenz aber etwa 10<sup>6</sup>mal größer ist als die des sichtbaren Lichtes, so ist auch die Energie eines  $\gamma$ -Strahlungsquants um soviel größer als die eines Lichtquants. Während nun die Quanten des sichtbaren Lichtes beim Auftreffen auf eine Molekel nur imstande sind, diese in Atome zu spalten oder in einen angeregten Zustand zu versetzen, vermag ein Quant des Röntgenlichtes oder der  $\gamma$ -Strahlung sogar ein Elektron aus dem Atomverband oder Molekülverband zu entfernen. Dieses Elektron erhält nun durch das Strahlungsquant einen solchen Bewegungs-impuls, daß es weitere Atome und Moleküle zu ionisieren vermag. Es tritt damit in Wettbewerb mit den Elektronen der  $\beta$ -Strahlen, die pro Zentimeter Weg etwa 54 Ionenpaare zu erzeugen vermögen. An der Spitze hinsichtlich der Zahl der Ionenpaare stehen schließlich die  $\alpha$ -Teilchen, die, wie bereits erwähnt, längs ihrer ganzen Bahn etwa 10<sup>5</sup> Ionenpaare erzeugen. Die Frage nach der Bedeutung des Wortes Elementarquant in bezug auf die radioaktiven Strahlungen ist also dahingehend zu beantworten, daß den hv-Quanten des sichtbaren Lichtes hier die Zahl der entstandenen Ionenpaare entspricht. Zur Bestimmung des Verhältnisses M/N erwächst also jetzt die Aufgabe, für die betreffende Reaktion die Zahl der entstandenen Ionenpaare zu bestimmen.

Hier bestehen nun einige Schwierigkeiten, denn diese Zahl ist nicht nur von der Stärke des radioaktiven Präparates und von dem Druck bzw. der Konzentration der Reaktionsteilnehmer abhängig, sondern auch von der Versuchsanordnung, insbesondere von den geometrischen Abmessungen der Reaktionsgefäß. Diese ganzen Fragen sind sehr eingehend von Lind<sup>13)</sup>, Mund<sup>14)</sup>, Glockler<sup>15)</sup> und anderen behandelt worden. Lind kommt auf Grund geometrischer Überlegungen und experimenteller Untersuchungen zu dem Schluß, daß die mittlere Reichweite eines  $\alpha$ -Teilchens der drei  $\alpha$ -Strahler Rn, RaA und RaC 0,61 R beträgt, wenn man mit R den Radius der Reaktionskugel bezeichnet, und weiterhin voraussetzt, daß 2R nicht größer ist als die größte Reichweite eines  $\alpha$ -Teilchens, d. h. nicht größer als etwa 10 bis 12 cm. Wesentlich vereinfacht ist natürlich die Berechnung, wenn man das Radon im Mittelpunkt der Kugel in einem sehr dünnwandigen, für die  $\alpha$ -Teilchen durchlässigen Glasbläschen anordnet, doch ist leicht einzusehen, daß hierbei beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten erwachsen können<sup>16)</sup>.

Hat man nun auf die eine oder die andere Weise die Zahl der erzeugten Ionenpaare berechnet, so ist man imstande, diese mit der Zahl der umgesetzten Molekülen zu vergleichen.

Eine der wohl am meisten untersuchten Reaktionen ist das Gleichgewicht:



<sup>9)</sup> M. Kernbaum, Le Radium 7, 242 [1910].

<sup>10)</sup> Vgl. hierzu die Arbeit von Glockler u. Risse, Z. Physik 48, 845 [1928]; Günther, Über die chemische Wirkung von Röntgenstrahlen, diese Ztschr. 41, 953 [1929].

<sup>11)</sup> S. C. Lind, I. c. S. 112.

<sup>12)</sup> F. L. Usher, Jahrbuch f. Radioaktivität u. Elektronik 8, 323 [1911].

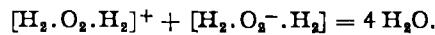
<sup>13)</sup> W. Mund, J. physic. Chem. 30, 890 [1925].

<sup>14)</sup> G. Glockler, J. physic. Chem. 31, 1322 [1927], 38, 655 [1934].

<sup>15)</sup> Abgesehen von der Schwierigkeit der Herstellung, Füllung und Handhabung so dünnwandiger Glasgefäß, kommt es bisweilen vor, daß die Reaktionsprodukte, z. B. bei der Polymerisation von Acetylen, die Strahlungsquelle bedecken und die  $\alpha$ -Strahlen absorbieren, so daß die weitere Reaktion gehemmt wird.

Die ersten Messungen über die Zersetzung von Wasser stammen von *Cameron* und *Ramsay*<sup>17)</sup>. Sehr genaue Untersuchungen über die Zersetzung von Wasser im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande wurden später von *Duane* u. *Scheurer*<sup>18)</sup> ausgeführt. Es zeigte sich hierbei, daß die Zersetzung von Wasserdampf und Eis im Vergleich zu der Zersetzung von flüssigem Wasser nur äußerst gering war. Auch konnten diese Autoren die schon früher gemachte Beobachtung der Entstehung von überschüssigem Wasserstoff bzw. von  $H_2O_2$  bestätigen.

Aus ihren Messungen berechnete *Lind*<sup>19)</sup> für das Verhältnis  $M/N$  den Wert 3,4—4,0, der sich auf die Zahl der pro Ionenpaar aus  $2H_2$  und  $O_2$  entstandenen Wassermolekülen im gasförmigen Zustand bezieht. Es erhebt sich nun die Frage, was für eine Bedeutung dieser Zahl beizumessen ist. Hier treffen wir zum ersten Male auf die von *Lind* aufgestellte „Cluster-Theorie“, die mit der Entstehung von Ionenklumpen oder Ionenkomplexen unter der Einwirkung der Strahlung rechnet. Seine Annahme ist, daß ein Ion durch elektrostatische Anziehung ein oder auch mehrere neutrale Moleküle sich anzulagern vermag. Durch Zerfall dieser „Cluster“ bei der Neutralisation sind dann diese in der „Cluster“ vereinigt gewesenen Moleküle imstande, in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis miteinander zu reagieren. In Erweiterung und leichter Abwandlung dieser *Lindschen Theorie* nimmt *Mund*<sup>20)</sup> an, daß diese um das Ion herumgelagerten Neutralmoleküle durch eine Art von Polarisation aktiviert werden, die ihnen später die Reaktion im Sinne der Endgleichung ermöglicht. Im Falle der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser hätten wir nach *Lind* aus dem experimentellen Wert  $M/N = 4$  zu folgern:



Wenn auch diese Theorie quantitativ noch kaum durchgebildet ist (es fehlt ihr vor allem die energetische Begründung) und hinsichtlich der Größe und Art der „Cluster“, die nur aus den experimentellen Daten etwas willkürlich geschlossen wird, noch keine sehr exakten Aussagen zu machen vermag, so ist sie doch als Arbeitshypothese und Leitfaden von nicht zu unterschätzendem Nutzen.

Die vorstehenden Angaben galten für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Für die umgekehrte Reaktion, die Zersetzung von flüssigem Wasser unter dem Einfluß der Radonstrahlung, ergibt sich aus zahlreichen Arbeiten, daß im Mittel pro Ionenpaar eine Wassermolekel zerlegt wird, d. h. das Verhältnis  $\frac{M}{N}$  ist  $\leq 1$ ; daß auch kleinere Werte als Eins vorkommen können deutet darauf hin, daß noch einige Reaktionen nebenher laufen, die durch diese Berechnung nicht erfaßt werden. Hierzu gehört vor allem die bereits erwähnte Entstehung von  $H_2O_2$ . Die von einem Millicurie Radon in Wasser entwickelte Gasmenge beträgt für den vollständigen Zerfall des Radons  $0,383 \text{ cm}^3$ <sup>21)</sup>.

Auf die recht verwickelten Verhältnisse, die einer exakten kinetischen Behandlung der durch radioaktive Strahlungen ausgelösten Reaktionen erschwerend im Wege stehen, soll hier nur hingewiesen werden. Eingehende Untersuchungen hierüber sind von *Lind*<sup>22)</sup> ausgeführt worden. In einer theoretischen Betrachtung über den

<sup>17)</sup> A. T. Cameron u. Wm. Ramsay, J. chem. Soc. 91, 931, 1266, 1593 [1907]; 92, 966 [1908].

<sup>18)</sup> W. Duane u. O. Scheurer, Le Radium 19, 33 [1913]. Als eine der neuesten Arbeiten hierüber vgl. C. E. Nurnberger, J. physic. Chem. 38, 47 [1934].

<sup>20)</sup> W. Mund, Bull. Soc. chim. Belgique 36, 19 [1927]; vgl. hierzu auch den interessanten Vortrag von M. Bodenstein, Naturwiss. 28, 10 [1935].

<sup>21)</sup> W. Duane u. O. Scheurer, 1. c.

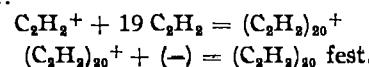
<sup>22)</sup> Lind, 1. c. S. 114 ff.

Mechanismus der durch  $\alpha$ -Strahlen in Gasen bewirkten Reaktionen unterscheidet *Mund*<sup>23)</sup> zwei Möglichkeiten. Erstens: Die Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß jedes Ionenpaar sich im Moment seiner Rekombination umwandelt. Für die hierher gehörende Gruppe von Reaktionen ist zu erwarten, daß weder ein Zeit- noch ein Temperatureinfluß sich geltend macht. Als Beispiel sei die gleich noch näher zu besprechende Polymerisation von Acetylen genannt. Bei einer zweiten Gruppe von Reaktionen ist ein Zeiteinfluß experimentell festgestellt worden. Er wird damit erklärt, daß bei diesen Reaktionen die Lebensdauer des Ionenpaares für die umgesetzte Menge von Bedeutung ist. Hierher gehört z. B. die Zersetzung von Schwefelwasserstoff<sup>24)</sup>. Hier ist auch ein Temperatureinfluß zu erwarten. Nach *Mund* (1. c.) ist in diesem Falle die Ausbeute umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur. Am anschaulichsten kann man sich diesen Unterschied damit klarmachen, daß im ersten Falle eine Reaktion vom Typus der *Lindschen „Cluster-Ionen-Reaktionen“* abläuft, und daß im zweiten Falle sich bereits ein Kettenmechanismus andeutet.

Eine typische Kettenreaktion ist ja die so überraschend eingehend studierte Chlorknallgasreaktion, die auch bei Anregung durch  $\alpha$ -Strahlen mit der bekannten hohen Quantenausbeute von etwa  $10^5$  abläuft<sup>25)</sup>. Hierher gehört auch die Synthese von Phosgen aus  $CO + Cl_2$  durch  $\alpha$ -Strahlen, die für  $\frac{M}{N}$  den Wert 80000 liefert<sup>26)</sup>.

Hinsichtlich der großen Zahl der bisher untersuchten Oxydations-, Reduktions- und Zersetzungreaktionen muß auf die Literatur verwiesen werden<sup>27)</sup>. Hier sei nur noch kurz die Polymerisation von Acetylen erwähnt, die mit der bemerkenswert hohen Ausbeute von  $\frac{M}{N} = 20$  abläuft<sup>28)</sup>.

Hierbei entsteht als Polymerisationsprodukt eine bräunlich-gelbe feste Substanz, die wahrscheinlich identisch mit Cupren ist. *Lind* nimmt für diese Reaktion die folgende Gleichung an:



Mit ähnlicher, wenn auch nicht ganz so großer Ausbeute verläuft die Polymerisation von Cyanwasserstoff, die ebenfalls zu einem festen Polymerisationsprodukt führt. Das Verhältnis  $\frac{M}{N}$  ist hier gleich 11.

An Reaktionen in Lösungen ist nach den umfangreichen älteren Arbeiten von *Kailan*<sup>29)</sup> in neuerer Zeit quantitativ vor allem die Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz studiert worden<sup>30)</sup>. Ein bemerkenswerter Sensibilisierungseffekt wurde ferner an wäßrigen Lösungen von Kaliummetabisulfit beobachtet<sup>31)</sup>. Die durch  $\gamma$ -Strahlen beschleunigte Autoxydation dieser Lösungen kann durch Zusatz geringer Mengen von  $KJ$  oder  $J_2$  noch weiter beschleunigt werden. Auf die Autoxydation unbestrahlter Lösungen sollen diese Katalysatoren dagegen keinen Einfluß haben.

Diese Versuche leiten über zu der Frage nach dem Vorhandensein katalytischer Wirkungen auf dem Gebiete

<sup>23)</sup> W. Mund, Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B. 54, 30 [1934].

<sup>24)</sup> E. C. Truesdale u. S. C. Lind, J. Amer. chem. Soc. 54, 516 [1932]. Pr. Colmant, Bull. Soc. chim. Belgique 41, 431 [1932].

<sup>25)</sup> Hugh S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 37, 24 [1915]; Bodenstein, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 22, 56 [1916]; Porter, Bardwell u. Lind, J. Amer. chem. Soc. 48, 2603 [1926]; S. C. Lind u. Livingston, ibid. 52, 593 [1930].

<sup>26)</sup> H. N. Alyea u. S. C. Lind, J. Amer. chem. Soc. 52, 1853 [1930]; ferner auch die eingehende Diskussion in dem Artikel von Bodenstein (1. c.).

<sup>27)</sup> S. C. Lind, 1. c. Tab. VIII, S. 101 ff.

<sup>28)</sup> S. C. Lind u. Bardwell, J. Amer. chem. Soc. 48, 1556 [1926].

<sup>29)</sup> A. Kailan, z. B. S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa 135, 611 [1926].

<sup>30)</sup> Carl E. Nurnberger, J. physic. Chem. 38, 47 [1934].

<sup>31)</sup> G. Harker, Nature 133, 378 [1934].

der durch die radioaktiven Strahlungen ausgelösten chemischen Reaktionen. Anfangs, ehe man über die wahre Natur der Primärreaktion volle Klarheit hatte, glaubte man den radioaktiven Strahlungen große katalytische Wirkungen zuschreiben zu können, denn man fand, daß die Zahl der pro  $\alpha$ -Teilchen umgesetzten Molekülen ganz außerordentlich groß war. Erst die Erkenntnis, daß die Primärreaktion der  $\alpha$ -Teilchen in der Ionisierung bestand, führte diese Zahl auf ein vernünftiges Maß zurück, denn von den wenigen, oben erwähnten Ausnahmen abgesehen, beträgt die pro Ionenpaar umgesetzte Menge nur zwei bis vier Moleküle. Eine Art von katalytischem Einfluß, wenn auch nicht ganz in dem üblichen Sinne, ist indessen beim Zusatz inerter Gase zu den durch  $\alpha$ -Strahlen ausgelösten homogenen Gasreaktionen zu beobachten. Die die Ausbeute erhöhende Wirkung dieser Zusätze konnte jedoch wesentlich mit einer aus dem inerten Gase stammenden vermehrten Zahl von Ionen erklärt werden. Sie hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der sensibilisierenden Wirkung z. B. von Quecksilberdampf bei photochemischen Reaktionen (Aufspaltung der Wasserstoffmolekel in Atome durch Stöße zweiter Art<sup>32)</sup>).

Anscheinend noch gänzlich unerforscht ist der Einfluß radioaktiver Strahlen auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse. Dieser Satz soll so verstanden werden, daß etwa durch Adsorption oder auch durch Einlagerung radioaktiver Substanzen an oder in inaktive Katalysatoren be-

sondere Effekte, vor allem qualitativer Natur, durch Beeinflussung der Reaktion an der Phasengrenze erzielt werden. Man würde in einem solchen Falle von einer Katalyse des Katalysators sprechen können. Hierbei ist vor allem an neue Möglichkeiten zur Erforschung des tieferen Mechanismus der biologischen und physiologischen Strahleneffekte gedacht, über den wir trotz mancher rein empirisch erzielter Erfolge noch nicht die geringste Klarheit besitzen.

Abschließend ist zu sagen, daß von der näheren Beschäftigung mit den durch die radioaktiven Strahlungen ausgelösten Reaktionen wohl kaum größere technische Wirkungen ausgehen werden; denn nachdem man einmal in der Ionisierung das tiefere Wesen des Primäreffektes erkannt hatte, lag es nahe, diese Wirkung mit billigeren und vor allem im großen Maßstabe wirksameren Mitteln zu erzielen. Es sei in diesem Zusammenhang z. B. an die Polymerisierung von Kohlenwasserstoffen durch stille elektrische Entladungen gedacht. Zur Erforschung rein chemischer und physikochemischer Fragen jedoch, von denen oben bereits einige angedeutet wurden, werden diese durch radioaktive Substanzen ausgelösten Reaktionen eine ähnliche Bedeutung behalten oder noch erlangen, wie die radioaktiven Indikatoren<sup>33)</sup> sie heute schon auf so vielerlei Gebieten besitzen.

[A. 43.]

<sup>32)</sup> Vgl. hierzu O. Erbacher u. K. Philipp, „Die Identifizierung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioelemente und ihre Verwendung in der Chemie als Indikatoren“. Demnächst in dieser Ztschr. erscheinend.

<sup>32)</sup> J. Franck u. Cario, Z. Physik 11, 101 [1922].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Eine Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Motoreignung (Oktanzahl) leichter Kraftstoffe.

Von Dr. RICHARD HEINZE und Dr. MAXIMILIAN MARDER.

(Eingeg. 20. Mai 1935.)

Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

Die motorische Eignung eines Kraftstoffes steht in engster Beziehung zu seiner chemischen Zusammensetzung. Trotzdem gelingt es nicht, einen Kraftstoff hinsichtlich seiner motorischen Eigenschaften auf chemischem Wege zu beurteilen. Die Ursache liegt darin, daß die Kohlenwasserstoffanalyse in der bisher durchgeföhrten Weise nur unzureichende Aussagen über die Zusammensetzung eines Benzins zu machen imstande ist. Die Kenntnis des Gehaltes an den 4 Hauptkohlenwasserstoffklassen Paraffine, Ungeättigte, Naphthene und Aromaten genügt bei weitem nicht, eine Bewertungsskala der Kraftstoffe aufzustellen. Bei der Beurteilung eines Benzins müssen u. a. berücksichtigt werden: die mittlere Zahl von Doppelbindungen je Moleköl der Ungeättigten, die Anteile der Benzol- und Naphthalin-Abkömmlinge am Aromatengehalt, die mittlere Zahl der Kohlenstoffatome im Ring der Naphthene und die durchschnittliche Zahl der Seitenketten je Moleköl der Kohlenwasserstoffe aller Klassen.

In Ermangelung chemischer Laboratoriums-Prüfverfahren zur Beurteilung der Kraftstoffe ging die Technik dazu über, in eigens dafür ausgebildeten Prüfmotoren unter festgelegten Bedingungen die Motoreignung der Treibstoffe praktisch zu bestimmen. Die Klopffestigkeit der Kraftstoffe wird heute mit der von Standardstoffen — Gemischen von n-Heptan und Isooctan — verglichen. Als Maßstab für die Bewertung der Benzine gilt die Oktanzahl; sie gibt den Gehalt an Isooctan der Heptan-Isooctan-Mischung an, die dieselbe Klopffestigkeit wie der zu untersuchende Kraftstoff besitzt.

Bestrebungen, physikalische oder chemische Konstanten wie den Anilinpunkt<sup>1)</sup> und die Siedekennziffer<sup>2)</sup> z. B. in der

mit der motorischen Prüfung übereinstimmend gefundenen<sup>3)</sup> Gütezahl<sup>4)</sup> zur Bewertung der Benzine heranzuziehen, konnten sich bisher nicht durchsetzen. Die Anwendbarkeit des Jentzschen Zündwertprüfers zur Ermittlung der Klopffestigkeit ist zunächst auf bestimmte Treibstoffe beschränkt<sup>5)</sup>.

Erst neuerdings wurde in einer umfassenden Arbeit unseres Institutes<sup>6)</sup> ein Weg gewiesen, Einzelheiten in der Konstitution der Kohlenwasserstoffe zu erfassen, so daß es möglich erscheint, eine Bewertung der Kraftstoffe künftig aus den Ergebnissen der chemisch-physikalischen Analyse abzuleiten. Diese neue Möglichkeit ergibt sich durch die Verwendung des **Parachors**:

$$p = \frac{1}{d} \cdot \sigma^{1/4}$$

p = spezifischer Parachor, d = Dichte,  $\sigma$  = Oberflächenspannung.

Eine ausführliche Darstellung des Parachors in seiner Anwendung auf Kohlenwasserstoffe findet sich in der bereits angeführten Institutsarbeit<sup>7)</sup>. In diesem Zusammenhang ist folgendes hervorzuheben:

Der Parachor eines Kohlenwasserstoffs wird durch seinen chemischen Aufbau bestimmt. Seitenketten, Doppelbindungen und Ringe setzen seinen Wert herab. Grundsätzlich fällt er für Kohlenwasserstoffe gleichen Siedepunktes in der Reihenfolge Paraffine, Ungeättigte, Naphthene,

<sup>1)</sup> Von Philippovich, Erdöl u. Teer 7, 545 [1931].

<sup>2)</sup> Mücklich u. Conrad, diese Ztschr. 43, 488 [1930].

<sup>3)</sup> Zerbe u. Eckert, Öl u. Kohle 2, 112—114 [1934].

<sup>4)</sup> Marder, Öl u. Kohle/Erdöl u. Teer 11, 1—5, 41—43, 75—77 [1935]; Marder u. Hopf, ebenda, 150—152; Marder u. Frank, ebenda, 182—185; Marder u. Golembiewski, ebenda, 222—225.

<sup>5)</sup> Unsere Leser finden eine ausführliche Darstellung des Parachors: diese Ztschr. 42, 849, 873 [1929].

<sup>1)</sup> Holde, Aufl. 7, S. 210 [1933].

<sup>2)</sup> Wa. Ostwald, Autotechnik 13, Nr. 9, 10 [1924].