

## Die Emission von Strahlung bei chemischen Reaktionen

Von Prof. Dr. RENÉ AUDUBERT, Paris

Direktor  
des Laboratoriums für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie der Universität

Eingeg. 20. Oktober 1937

Inhalt: Einleitung — Allgemeine Eigenschaften der photoelektrischen Zähler — Einige auf verschiedenen Gebieten erhaltene Ergebnisse — Die Strahlungsemission bei chemischen Reaktionen — Hypothesen über den Mechanismus — Anwendung der radiochemischen Analyse auf die Kinetik — Schlußbetrachtungen.

### 1. Einleitung.

Die beim Ablauf chemischer Reaktionen in Freiheit gesetzte Energie kann in zahlreichen Fällen als Lichtenergie erscheinen. Neben der langsamen Oxydation des Phosphors, zweifellos der ältesten beobachteten Chemilumineszenz, kennt man viele ähnliche Reaktionen, von denen einige auch spektral untersucht worden sind. So ist z. B. die Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Chlorpikrin von der Emission grünen Lichtes begleitet; bei der Reaktion von Formaldehyd mit Pyrogallol tritt orangerote Lumineszenz auf, bei der Reaktion von gasförmigem Chlor und Jod mit Natrium wird die D-Linie emittiert. Alle diese Chemilumineszenzerscheinungen können durch die gebräuchlichen Hilfsmittel, wie die photographische Platte, die gewöhnliche photoelektrische Zelle, nachgewiesen werden; die Bestimmung der Spektralgebiete der Emission kann i. allg. durch die klassischen spektrographischen Methoden erfolgen.

Die Benutzung hochempfindlicher Anordnungen, wie sie in photoelektrischen Zählern vorliegen, zeigt, daß eine sehr große Anzahl selbst einfachster Reaktionen, wie die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base, von der Emission ultravioletten Lichtes bis zu wenigstens 2000 Å begleitet ist. Ihre Intensität ist aber bedeutend kleiner als die der bekannten Chemilumineszenzen; daher ist sie mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht nachweisbar.

Das Wesentliche der so entdeckten Mikrolumineszenzen besteht in der Umsetzung eines beträchtlichen Energiequantums. In gewissen Fällen hat die Feststellung des spektralen Bereiches der Emission ergeben, daß das Quant 150000 bis 160000 cal/mol/g entspricht. Die hohen Werte dieser Aktivierungsenergien bereiten hinsichtlich der Kinetik zahlreiche Schwierigkeiten; deshalb sind diese neuen Erscheinungen für die Kenntnis des inneren Mechanismus der chemischen Reaktion von Interesse.

### 2. Allgemeine Eigenschaften der photoelektrischen Zähler.

a) Aufbau: Die Vorrichtungen, mit denen diese außerordentlich schwachen Emissionen entdeckt werden können, bestehen aus photoelektrischen Zellen ähnlich dem Geiger-Müller-Zähler, wie ihn

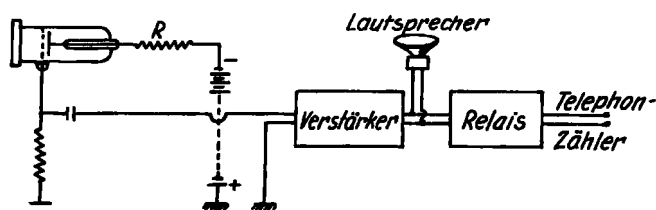


Abb. 1.

zuerst Rajewsky<sup>1)</sup> (1931) angegeben hat. Die vom Verfasser entwickelte Bauart ist aus Abb. 1 ersichtlich.

An zwei Elektroden, von denen die Kathode lichtempfindlich ist und eine raue Oberfläche besitzt, ist eine der Zündspannung nahe kommende Potentialdifferenz angelegt. Ein großer Widerstand

<sup>1)</sup> Rajewsky, Physik. Z. 32, 121 [1931].

R von  $10^9$  bis  $10^{10} \Omega$  ist in den Kreis eingeschaltet. Wegen des hohen Widerstandes R erhält man auch in Abwesenheit jeder Strahlung Entladungen, deren Mechanismus noch wenig bekannt ist und die von zahlreichen Ursachen spontaner Ionisation, wie Spitzenwirkung, Radioaktivität, kosmische Strahlung, ständiger Anwesenheit von Keimionen, abhängen. Sobald Strahlung auf die Kathode fällt, werden die von ihr losgelösten Elektronen durch das elektrische Feld beschleunigt, ionisieren das Gas der Röhre und vergrößern

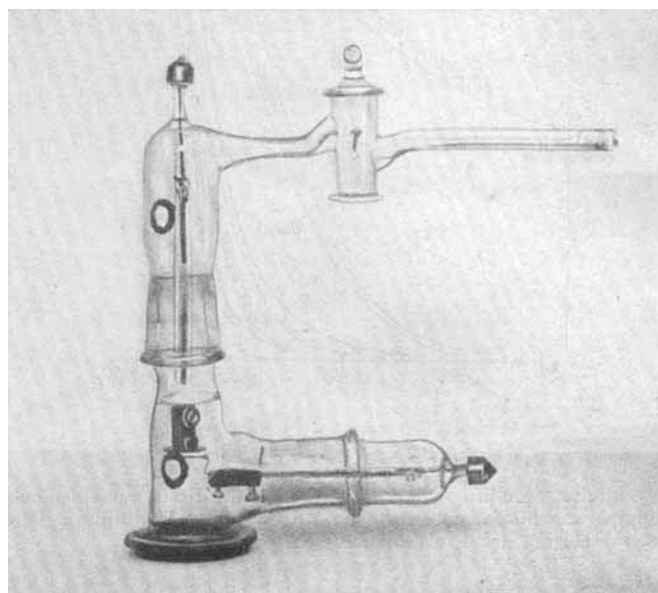


Abb. 2.

die Entladungszahl. Die Anode der Zelle ist mit dem Gitter einer hoch isolierten Röhre schwacher Kapazität verbunden; eine Verstärkeröhre, deren Anodenkreis einen Lautsprecher und ein mit einem Telephonzähler verbundenes Relais enthält, erlaubt das Anwachsen der Entladungszahl zu messen. Solche Zähler sind hochempfindlich; die beim Abbrennen eines Zündhölzchens emittierte ultraviolette Strahlung wird in 5 oder 6 m Entfernung durch ununterbrochenes Rauschen im Lautsprecher angezeigt, das aufhört, wenn man eine Glasscheibe dazwischen hält.

Die absolute Empfindlichkeit eines Zählers kann auf sehr einfache Weise gemessen werden. Man kann Photonenzähler bauen, die auf  $5 \cdot 10^{-11}$  erg/s/cm ansprechen, d. h. auf das Maximum der spektralen Empfindlichkeit des Zählers bezogen, auf weniger als zehn Photonen pro Sekunde und pro Quadratzentimeter. Ein solches Ergebnis ist aber eine besondere Leistung, und um Zellen dieser Empfindlichkeit zu erhalten, sind viele Versuche erforderlich. Wie sorgfältig man auch die Aufstellung einer Zelle vornimmt, man erhält doch wenig reproduzierbare Ergebnisse sowohl in bezug auf die Zahl der spontanen Entladungen im Dunkeln als auch auf die absolute Empfindlichkeit. Ermüdungserscheinungen erfordern ferner die Erneuerung der Kathodenoberfläche. Man kann unter diesen Bedingungen die negativen Ergebnisse vieler Forscher verstehen, die oft mit nicht genügend empfindlichen Zellen gearbeitet haben.

Es ist also unerlässlich, die absolute Empfindlichkeit zu messen und oft nachzuprüfen, um Zellen zu geringer Empfindlichkeit auszuscheiden und gleichzeitig ein Maß für die Größenordnung der Emissionsintensität zu erhalten.

b) Spektrale Empfindlichkeit der Zellen: Um wenigstens größenordnungsmäßig die bei einem Vorgang emittierten

Wellenlängen kennenzulernen, hat Verfasser mit C. Reithmüller<sup>1)</sup> eine große Zahl lichtempfindlicher Stoffe auf ihre spektrale Empfindlichkeit untersucht. Von zahlreichen untersuchten Photokathoden lieferten folgende empfindliche und konstante Zähler: Magnesium, Cadmium, Aluminium, Jodkupfer, Kupferoxydul und -oxyd, schwarzes Zinnoxid, Cuprosulfid, Cadmiumsulfid, Bleisulfid, Bleijodid. Die geprüften Zellen können annähernd in drei Gruppen geteilt werden:

1. Stoffe, deren Empfindlichkeit von 2400—2500 Å an rasch ansteigt und die im untersuchten Bereich (13500—2100 Å) kein Maximum als Funktion der Wellenlänge aufweisen (Kupfer, Blei und schwarzes Zinnoxid). Neuere Untersuchungen mit einem Monochromator bis 1850 Å haben bei CuJ ein Maximum bei 2100 bis 2150 Å aufgezeigt.
2. Substanzen, deren Empfindlichkeit von etwa 3500 Å an merkbar wächst und ein Maximum durchläuft, dessen Lage von der Natur der Kathode abhängt (Magnesium und Aluminium: 2400—2450 Å, Cadmium- und Cadmiumsulfid: 2350 Å, Tantaloxyd: 2250 Å).
3. Zinkamalgame, das ein Maximum bei 2500 Å besitzt und eine merkbare Empfindlichkeit bis ins sichtbare Gebiet behält.

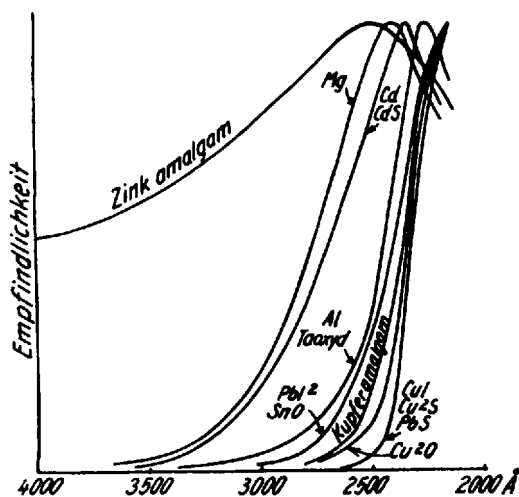


Abb. 3.

Durch Anwendung von Photokathoden, die diesen verschiedenen Gruppen angehören, ist also die angenäherte Bestimmung des Spektralgebietes der Emission möglich.

### 3. Einige auf verschiedenen Gebieten erhaltene Ergebnisse.

#### a) Physikochemische Vorgänge.

Trotz manchmal entmutigender Ergebnisse haben diese Zähler dank ihrer bemerkenswerten Empfindlichkeit zur Entdeckung neuer Erscheinungen geführt. Vor näherer Behandlung der Anwendung der Photozähler auf chemische Reaktionen seien kurz die wichtigsten Ergebnisse auf einigen anderen Gebieten besprochen.

Gemeinsam mit Viktorin<sup>2)</sup> wurde die Emission ultravioletten Lichtes bei anodischen Oxydationen untersucht. Der Einfluß der Temperatur, des Druckes und der Stromstärke führt zur genaueren Festlegung der Aufeinanderfolge chemischer Prozesse, die eine anodische Polarisierung charakterisieren (s. w. u.). Viktorin<sup>3)</sup> hat die ultraviolette Emission von Halbleitern bei hohen Potentialdifferenzen untersucht. Dieser Effekt begleitet zweifellos den hierbei auftretenden Röntgenstrahl (Rehoul-Effekt). Mit Prost<sup>4)</sup> wurde gezeigt, daß sich die Hydratation und Dehydratation des Chininsulfats begleitenden komplexen Erscheinungen unter Emission ultravioletter Strahlung abspielen. Schließlich wurde mit R. Levy<sup>5)</sup> die Untersuchung biologischer Vorgänge in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> R. Audubert u. C. Reithmüller, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **200**, 389 [1935].

<sup>2)</sup> R. Audubert u. O. Viktorin, ebenda **202**, 1504 [1936]. J. Chim. physique **37**, 18 [1937].

<sup>3)</sup> O. Viktorin, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **202**, 941 [1936].

<sup>4)</sup> R. Audubert u. M. Prost, ebenda **202**, 1047 [1936].

<sup>5)</sup> R. Audubert u. R. Levy, ebenda **200**, 1634 [1935]; **201**, 236 [1935].

#### b) Biologische Erscheinungen.

Positive Ergebnisse sind von 1931 bis 1933 von verschiedenen Autoren veröffentlicht worden: Rajewsky<sup>7)</sup> (Röhre mit Aluminiumkathode; Quellen: Zwiebelwurzel, Zwiebelsohlenbrot, carcinomatöses Gewebe); Frank und Rodionow<sup>8)</sup> (Cadmium, Aluminium; Froschmuskel bei Kontraktion, Muskelbrei, Froschherzen in Tätigkeit); Petri (Cadmium; keimende Getreidekörner, lebend oder zermahlen); Sierbet und Seffert (Aluminium; Blut, Carcinome, Harn). Viele Autoren haben aber Mißerfolge gehabt, weil die Empfindlichkeit der Zelle nicht geprüft wurde.

1. Nervenerregung: Nervenerregung ist die erste biologische Erscheinung gewesen, die uns klare Ergebnisse ge-

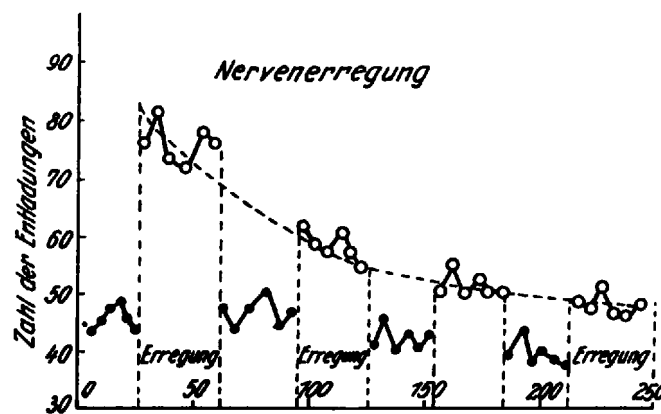


Abb. 4.

liefert hat. Die Emissionsquelle war zuerst ein elektrisch oder mechanisch erregter Froschenkel. Mit einer Aluminiumzelle (Empfindlichkeit  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$  erg/s/cm<sup>2</sup>) verliefen unter 45 Versuchen 41 positiv; die Differenz der Entladungszahlen der eigentlichen und der Kontrollversuche war immer größer als der mittlere Abstand der Schwankungen. Bei der Mehrzahl der Versuche betrug die Zunahme 20 bis 25%; in einigen Fällen hat sie 60% überschritten, während die Schwankungen 2 bis 3% ausmachten (5 bis 10% bei den seltenen sehr ungünstigen Fällen) (Abb. 4). Außerdem wurde festgestellt, daß ein Nerv nicht mehr emittiert, wenn er durch Alkohol getötet ist (Abb. 5).

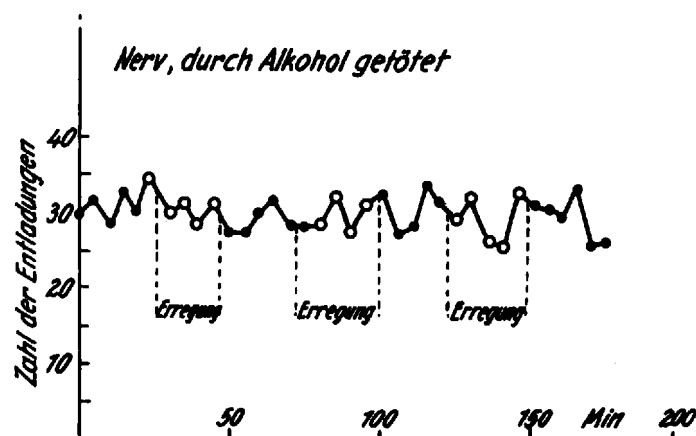


Abb. 5.

Neue Versuche mit einer äußerst empfindlichen ( $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  erg/s/cm<sup>2</sup>) CuJ-Zelle verliefen negativ. Der elektrisch oder mechanisch erregte Hüftnerve des Frosches emittiert also eine Strahlung, deren Wellenlänge wahrscheinlich zwischen 2300 und 2400 Å liegt. Unter Berücksichtigung der absoluten Empfindlichkeit der Zelle kann man die Emissionsintensität annähernd abschätzen, indem man sie auf die Wellenlänge 2356 Å bezieht; die Größenordnung beträgt 1000 bis 10000 Photonen pro s und pro cm<sup>2</sup>.

2. Entwicklung des Eies: Da das Ei im Entwicklungszustand der Sitz intensiver Lebensprozesse ist, wurde

<sup>7)</sup> Rajewsky, l. c.

<sup>8)</sup> Frank u. Rodionow, Biochem. Z. **249**, 323 [1932].

untersucht, ob auch hierbei Strahlung auftritt. Als Entwicklungszustand haben wir den Gastrula-Zustand benutzt, bei den jüngeren Eiern mit gut bogenförmigem, bei den weiter entwickelten mit genau umgrenztem Blastoporus (Urmund<sup>9)</sup>). Da angenommen wurde, daß der präblastoporale Bereich, der hinter dem Blastoporus über dem Gehirnlappen liegt, besonders aktiv sei, wurden die meisten Versuche so angestellt, daß diese — die Spitze des Eies — der Zelle zugekehrt war. In Vergleichsversuchen wurde der vermutlich weniger aktive animale Pol des Eies auf die Zelle gerichtet. Die von der Schale befreiten, nur noch mit ihrer dünnen Haut umkleideten und feucht gehaltenen Eier wurden in Gruppen zu je 25 in kleine, in weichem Wachs angebrachte Vertiefungen gesteckt. Al- und CuJ-Zähler lieferten gleiche, und zwar folgende Ergebnisse:

a) Das nur mit der Hülle umgebene Froschei (discoglosse, zool.<sup>9)</sup>: discoglossidae) sendet im Laufe der Entwicklung, im jüngeren und älteren Gastrula-Stadium, eine ultraviolette Strahlung aus, die man mit Al- und CuJ-Photokathoden nachweisen kann. Die Wellenlänge dürfte also zwischen 2000 und 2500 Å liegen. Die Strahlungsintensität liegt nicht hoch genug über der Empfindlichkeitsgrenze der Zelle, um sie mit Sicherheit abzuschätzen. Trotzdem kann man bei Kenntnis der absoluten Empfindlichkeit der Zelle, die in jedem Falle mit Bezug auf die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å gemessen wurde, annehmen, daß die Emission für 25 Eier  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  erg/s pro  $\text{cm}^2$  der Kathode beträgt, d. h. 100 bis 1000 Photonen pro s und pro  $\text{cm}^2$ .

b) Bei den beiden Gastrula-Typen wird die Strahlung von der Hälfte des Eies emittiert, dessen präblastoporale Region die Spitze bildet, während vom animalen Pol keine für unsere Apparate merkliche Emission ausgeht.

#### 4. Die Emission ultravioletter Strahlung bei chemischen Reaktionen.

Untersuchte Reaktionen: Mit *van Doormaal*<sup>10)</sup> hatte Verfasser nachgewiesen, daß chemische Reaktionen Photonen in einer mit gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht auffindbaren Menge emittieren (Oxydation von Hydro-sulfit, Pyrogallol, von Alkoholen durch Chromsäure, Wasserzersetzung durch die Amalgame von K, Na, Am, Mg, Luftoxydation von Aluminium, anodische Oxydation von Al, Mg, Ta, Si). Später wurde Strahlungsemission mit Sicherheit in folgenden Fällen festgestellt: Neutralisation der starken Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) mit starken Basen (NaOH, KOH), Oxydation des Kaliumoxalats durch Brom und Jod, Oxydation der Glucose durch Permanganat, Luftoxydation des Natrium- und Kaliumsulfits, thermische Zersetzung einer großen Anzahl von Substanzen usw.

Untersuchungsmethode: Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erfordert einige Vorsichtsmaßnahmen. Zunächst ist es unerlässlich, nur Zähler zu benutzen, deren Empfindlichkeit geprüft worden ist; da diese im Laufe der Zeit Ermüdungserscheinungen zeigen, muß ihre Empfindlichkeit oft kontrolliert werden. Ferner kann man praktisch nur konstante Zellen gebrauchen; daher muß die Tätigkeit der Zelle bei Abwesenheit jeglicher Strahlung untersucht werden. Dies gestattet gleichzeitig die mittlere Häufigkeit der spontanen Entladungen und den mittleren Abstand der Schwankungen der Entladungszahl unter den Bedingungen eines Versuches zu messen. Um größte Sicherheit zu haben, wurden in Zweifelfällen nur die Versuche positiv gewertet, bei denen die durch eine Reaktion hervorgerufene Zunahme der Entladungszahl mindestens doppelt so groß war wie die mittlere Abweichung unter denselben Bedingungen.

Zahlenbeispiele: Tab. 1—3 enthalten die Untersuchungsergebnisse einiger Reaktionen, deren Emission verhältnismäßig schwach ist. Sie zeigt die Regelmäßigkeit und die Art, wie die Strahlung einer Reaktion die Entladungszahl ändert. Bei den Beispielen beträgt die Vergrößerung der Entladungszahl 85%, 60%, 107%; der mittlere Abstand der spontanen Schwankungen ist also immer kleiner als die Zunahme der Entladungszahl unter dem

<sup>9)</sup> Anmerkung vom Übersetzer.

<sup>10)</sup> R. Audubert u. van Doormaal, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 196, 1883 [1933].

Tabelle 1.  
Oxydation des Pyrogallols: Säure 20%, NaOH 40%.

| Zeit in min | Entladungszahl | Mittel                      | Differenz |
|-------------|----------------|-----------------------------|-----------|
| 0           |                |                             |           |
| 5           | 200            | ohne Reaktion<br>203,8 ± 10 |           |
| 10          | 220            |                             |           |
| 15          | 198            |                             |           |
| 20          | 210            |                             |           |
| 25          | 215            |                             |           |
| 30          | 200            |                             |           |
| 35          | 185            |                             |           |
| 40          | 190            |                             |           |
| 45          | 220            |                             |           |
| 50          | 200            |                             |           |
| 55          | 320            | Reaktion<br>376 ± 22        | 85%       |
| 60          | 300            |                             |           |
| 65          | 380            |                             |           |
| 70          | 400            |                             |           |
| 75          | 390            |                             |           |
| 80          | 225            | ohne Reaktion<br>208 ± 12   |           |
| 85          | 220            |                             |           |
| 90          | 195            |                             |           |
| 95          | 210            |                             |           |
| 100         | 190            |                             |           |

Tabelle 2.  
Oxydation des Natriumsulfits: Hydro-sulfit 20%, NaOH 20%

| Zeit in min | Entladungszahl | Mittel                     | Differenz |
|-------------|----------------|----------------------------|-----------|
| 5           | 150            | ohne Reaktion<br>153 ± 4   |           |
| 10          | 160            |                            |           |
| 15          | 148            |                            |           |
| 20          | 155            |                            |           |
| 25          | 150            |                            |           |
| 30          | 250            | Reaktion<br>251 ± 7        | 62%       |
| 35          | 260            |                            |           |
| 40          | 240            |                            |           |
| 45          | 263            |                            |           |
| 50          | 255            |                            |           |
| 55          | 170            | ohne Reaktion<br>161 ± 10  |           |
| 60          | 165            |                            |           |
| 65          | 140            |                            |           |
| 70          | 151            |                            |           |
| 75          | 159            |                            |           |
| 80          | 210            | Reaktion<br>214 ± 9        |           |
| 85          | 220            |                            |           |
| 90          | 198            |                            |           |
| 95          | 230            |                            |           |
| 100         | 210            |                            |           |
| 105         | 150            | ohne Reaktion<br>152 ± 6   |           |
| 110         | 161            |                            |           |
| 115         | 142            |                            |           |
| 120         | 149            |                            |           |
| 125         | 157            |                            |           |
| 130         | 180            | Reaktion<br>151,4 ± 9      |           |
| 135         | 190            |                            |           |
| 140         | 172            |                            |           |
| 145         | 194            |                            |           |
| 150         | 171            |                            |           |
| 155         | 160            | ohne Reaktion<br>155,4 ± 6 |           |
| 160         | 151            |                            |           |
| 165         | 147            |                            |           |
| 170         | 158            |                            |           |
| 175         | 161            |                            |           |
| 180         | 160            | Reaktion<br>161,4 ± 9      |           |
| 185         | 170            |                            |           |
| 190         | 153            |                            |           |
| 195         | 174            |                            |           |
| 200         | 150            |                            |           |
| 205         | 155            | ohne Reaktion<br>148 ± 8   |           |
| 210         | 167            |                            |           |
| 215         | 146            |                            |           |
| 220         | 150            |                            |           |
| 225         | 141            |                            |           |

Tabelle 3.  
NaOH (80%),  $\text{NO}_2\text{H}$  (80%)

| Zeit in min | Entladungszahl | Mittel                  | Differenz |
|-------------|----------------|-------------------------|-----------|
| 5           | 75             | ohne Reaktion<br>73 ± 0 |           |
| 10          | 70             |                         |           |
| 15          | 65             |                         |           |
| 20          | 62             |                         |           |
| 25          | 78             |                         |           |
| 30          | 130            | Reaktion<br>158 ± 18    | 107%      |
| 35          | 150            |                         |           |
| 40          | 175            |                         |           |
| 45          | 165            |                         |           |
| 50          | 100            |                         |           |
| 55          | 95             | ohne Reaktion<br>78 ± 8 |           |
| 60          | 80             |                         |           |
| 65          | 65             |                         |           |
| 70          | 70             |                         |           |
| 75          | 80             |                         |           |

Einfluß der chemischen Strahlung. Bei gewissen Reaktionen, wie der langsamen Oxydation des Phosphors, der Oxydation der Alkohole durch Chromsäure, der Zersetzung des Wassers durch die Amalgame, den anodischen Oxydationen, der thermischen Zersetzung der Azide, ist der Effekt viel stärker. Insbes. bei den Aziden kann das Verhältnis der Entladungszahlen des Zählers unter dem Einfluß der Reaktion und im Dunkeln 600 erreichen. In anderen Fällen, wie z. B. bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumoxalat, der Oxydation der Glucose durch Permanganat, der Luftoxydation der Sulfite, ist zwar die Zunahme der Entladungszahl geringer, aber immer noch um so viel größer als die doppelte mittlere Abweichung, daß die Emission von Strahlung durch die chemischen Reaktionen als sicher angesehen werden kann.

Bei diesem Versuch tritt eine zunehmende Schwächung des Effektes als Folge der zeitlichen Verlangsamung der Reaktion ein. Die Reaktion wird in diesem Falle durch Zutropfen der Hydrosulfidlösung zur Alkalilösung hervorgerufen.

**Abschätzung des Spektralgebietes der Emission.** Wie schon ausgeführt, liegt das Interessante an diesen Erscheinungen im Nachweis einer bis zu mindestens 2000 Å reichenden Strahlung, d. h. in der Aufzeigung von Reaktionsprozessen, denen beträchtliche Energiequanten zukommen. In der Tat liegt die molekulare Wärmetönung, die sich aus dieser Frequenz berechnet ( $Q = \frac{Nh\nu}{J}$ ), bei etwa 160000 cal. Kein einfacher chemischer Prozeß setzt eine derartige Energie in Freiheit. Dieser Wert ist außerdem kein oberer Grenzwert; denn infolge technischer Schwierigkeiten läßt sich das Gebiet jenseits 2000 Å schwer aufklären. Es wäre von Bedeutung, das Emissionsspektrum der Reaktionen zu bestimmen; eine solche Kenntnis würde Einblicke in die Natur der Vorgänge geben, aus denen sich die chemische Reaktion zusammensetzt. Reaktionen, die Photonen in

großer Zahl aussenden, hat man genau spektral untersuchen können; so wurde z. B. das Spektrum der langsamen Dissoziation des Silberazids ausgemessen. Aber beim gegenwärtigen Stand der Zählertechnik ist dies bei schwach emittierenden Reaktionen unmöglich. Im folgenden werden also nur Angaben für Reaktionen zu finden sein, deren Gesamtstrahlungsintensität zur eindeutigen Vergrößerung der Entladungszahl ausreicht, die aber monochromatisch nicht analysiert werden können.

Wie erwähnt, gibt es hinsichtlich der spektralen Empfindlichkeit der Zellen drei Haupttypen; leider konnten die Zinkamalgame wegen mangelnder Reproduzierbarkeit nicht laufend benutzt werden. Verfasser hat sich also beim Vergleich der Reaktionen auf zwei Zählertypen beschränken müssen, auf die CuJ-Photokathode und die Aluminiumkathode<sup>11)</sup>.

Die Kurven der spektralen Empfindlichkeit der Zähler erlauben, die mittlere Wellenlänge abzuschätzen, für die jede Zelle empfindlich ist; man findet 2150 Å für CuJ und 2400 bis 2450 Å für Al.

Tabelle 4.

| Reaktion   | Zelle mit CuJ              |                  |                      | Zelle mit Al                         |                            |                      |
|--|----------------------------|------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------|
|  | N <sub>0</sub>             | N                |                      | N <sub>0</sub>                       | N                          |                      |
| HNO <sub>3</sub> + NaOH                                | 15 ± 2<br>16 ± 2<br>16 ± 3 | 86 ± 4<br>84 ± 4 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 22 ± 3<br>20 ± 3<br>21 ± 3           | 40 ± 4<br>44 ± 5           | 5.10 <sup>-9</sup>   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaOH                  | 25 ± 3<br>22 ± 3<br>26 ± 4 | 52 ± 4<br>52 ± 5 | 8.10 <sup>-9</sup>   | 40 ± 3<br>37 ± 3<br>41 ± 5           | 75 ± 4<br>80 ± 5           | 3.10 <sup>-9</sup>   |
| Am-Amalgam + H <sub>2</sub> O                          | 15 ± 3<br>18 ± 4<br>14 ± 4 | 32 ± 4<br>28 ± 4 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 5 ± 2<br>8 ± 3<br>4 ± 3              | 18 ± 3<br>19 ± 3           | 7.10 <sup>-9</sup>   |
| Oxydation des Natriumpyrogallols durch O <sub>2</sub>  | 20 ± 2<br>22 ± 2<br>20 ± 3 | 29 ± 3<br>29 ± 3 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 12 ± 2<br>16 ± 3<br>11 ± 3           | 40 ± 5<br>41 ± 5           | 5.10 <sup>-9</sup>   |
| Oxydation des Natriumhydrosulfits durch O <sub>2</sub> | 24 ± 3<br>22 ± 3<br>21 ± 2 | 30 ± 3<br>28 ± 3 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 30 ± 3<br>33 ± 4<br>31 ± 4           | 75 ± 5<br>72 ± 5           | 2,2.10 <sup>-9</sup> |
| Oxydation des Äthylalkohols durch Chromsäure           | 20 ± 2<br>18 ± 3<br>21 ± 2 | 20 ± 2<br>19 ± 2 | 1,4.10 <sup>-9</sup> | 20 ± 3<br>24 ± 5<br>21 ± 6           | 180 ± 6<br>195 ± 8         | 8,8.10 <sup>-9</sup> |
| Oxydation der Glucose durch Permanganat                | 20 ± 2<br>21 ± 2<br>20 ± 3 | 30 ± 3<br>31 ± 3 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 40 ± 4<br>42 ± 3<br>39 ± 3           | 38 ± 3<br>41 ± 4           | 5.10 <sup>-9</sup>   |
| Oxydation von Natriumsulfid durch O <sub>2</sub>       | 30 ± 2<br>30 ± 2<br>31 ± 2 | 42 ± 3<br>42 ± 3 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 35 ± 3<br>32 ± 3<br>34 ± 4           | 80 ± 3<br>38 ± 3           | 4.10 <sup>-9</sup>   |
| Oxydation von Kaliumoxalat durch Br <sub>2</sub>       | 18 ± 2<br>20 ± 3<br>20 ± 3 | 20 ± 2<br>19 ± 2 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 14 ± 2<br>16 ± 3<br>16 ± 4<br>16 ± 3 | 35 ± 4<br>40 ± 4<br>38 ± 4 | 5.10 <sup>-9</sup>   |
| Oxydation von Kaliumoxalat durch Jod                   | 22 ± 2<br>21 ± 3<br>22 ± 3 | 20 ± 3<br>22 ± 2 | 7,8.10 <sup>-9</sup> | 15 ± 2<br>14 ± 3<br>15 ± 3<br>14 ± 3 | 22 ± 3<br>18 ± 2           | 5.10 <sup>-9</sup>   |

N<sub>0</sub> = mittlere Entladungszahl pro Minute bei Dunkelheit  
N = mittlere Entladungszahl pro Minute bei Einfluß der Reaktion  
Empfindlichkeit des Zählers in erg/s/cm<sup>2</sup>

Tabelle 5.

| Reaktion  | Zelle mit CuJ         |                       | Zelle mit Al          |                        |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
|   | a                     | b                     | a                     | b                      |
| NaOH + HNO <sub>3</sub> .....                             | 26,6.10 <sup>-9</sup> | 104.10 <sup>-10</sup> | 12.10 <sup>-9</sup>   | 264.10 <sup>-10</sup>  |
| NaOH + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....               | 2,7.10 <sup>-9</sup>  | 108.10 <sup>-10</sup> | 14.10 <sup>-9</sup>   | 308.10 <sup>-10</sup>  |
| Oxydation des Na-pyrogallats durch O <sub>2</sub> .....   | 1,3.10 <sup>-9</sup>  | 51.10 <sup>-10</sup>  | 17,2.10 <sup>-9</sup> | 392.10 <sup>-10</sup>  |
| Oxydation der Glucose durch Permanganat .....             | 2,0.10 <sup>-9</sup>  | 80.10 <sup>-10</sup>  | nichts                | nichts                 |
| Oxydation des Na-hydrosulfits durch O <sub>2</sub> .....  | 1,12.10 <sup>-9</sup> | 45.10 <sup>-10</sup>  | 12.10 <sup>-9</sup>   | 264.10 <sup>-10</sup>  |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> .....     | 1,6.10 <sup>-9</sup>  | 64.10 <sup>-10</sup>  | nichts                | nichts                 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> .....    | 1,7.10 <sup>-9</sup>  | 70.10 <sup>-10</sup>  | nichts                | nichts                 |
| Am-Amalgam + H <sub>2</sub> O .....                       | 1,4.10 <sup>-9</sup>  | 56.10 <sup>-10</sup>  | 15.10 <sup>-9</sup>   | 330.10 <sup>-10</sup>  |
| Na-Amalgam + H <sub>2</sub> O .....                       | 2,3.10 <sup>-9</sup>  | 90.10 <sup>-10</sup>  | 14.10 <sup>-9</sup>   | 300.10 <sup>-10</sup>  |
| Al-Amalgam + H <sub>2</sub> O .....                       | 1,12.10 <sup>-9</sup> | 45.10 <sup>-10</sup>  | 10.10 <sup>-9</sup>   | 220.10 <sup>-10</sup>  |
| Oxydation des Äthylalkohols durch Chromsäure .....        | nichts                | nichts                | 125.10 <sup>-9</sup>  | 2730.10 <sup>-10</sup> |
| K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2Br .....  | nichts                | nichts                | 17.10 <sup>-9</sup>   | 380.10 <sup>-10</sup>  |
| Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2Br ..... | nichts                | nichts                | 10.10 <sup>-9</sup>   | 220.10 <sup>-10</sup>  |
| Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2J .....  | nichts                | nichts                | 7.10 <sup>-9</sup>    | 150.10 <sup>-10</sup>  |

a = Energie mit Bezug auf die Hg-Resonanzlinie 2536,32 Å erg/s/cm<sup>2</sup> gemessen  
b = Energie mit Bezug auf die mittlere Frequenz 2100 Å erg/s/cm<sup>2</sup> gemessen.

Tabelle 5 gibt die mittleren Entladungszahlen in Abwesenheit und unter dem Einfluß der wichtigsten untersuchten Reaktionen (die Werte wurden durch Zählung nach je 5 min erhalten); unter diesen Bedingungen war die Zelle meist 5 min dem Einfluß des chemischen Vorganges ausgesetzt. Die Kontrolle wurde durch Ausschaltung der Reaktion oder bei einigen Versuchen durch Zwischenschaltung einer Glasplatte durchgeführt; innerhalb der Fehlergrenzen ist dann die mittlere Entladungszahl dieselbe wie in der Dunkelheit. Die absolute Empfindlichkeit der Zellen (3. und 6. Kolonne) wurde mit Bezug auf die Quecksilberresonanzlinie 2536,5 Å gemessen<sup>11a)</sup>.

Bei bekanntem mittlerem Abstand der Entladungsschwankungen ohne Strahlung ist es also möglich, den in einer Zelle durch die chemische Reaktion hervorgebrachten Effekt in erg/s/cm<sup>2</sup> auszudrücken, wenn man ihn mit Hilfe der Kurve der spektralen Empfindlichkeit des Zählers auf die mittlere Frequenz bezieht. Tab. 5 gibt die so erhaltenen Ergebnisse.

Die untersuchten Reaktionen ordnen sich in drei Gruppen:

1. Die Neutralisation einer Säure durch eine Base, die Oxydation von Natriumpyrogallat und -hydrosulfid durch Sauerstoff, die Zersetzung der Amalgame (Mg, Na, Am) durch Wasser senden eine durch beide Photokathodentypen auffindbare Strahlung aus. Wegen des gemeinsamen Teiles der spektralen Empfindlichkeitskurven kann man den Emissionsbereich nur annähernd angeben. Dieser zweifellos breite Bereich dürfte von 3000—3500 Å bis etwa 2100 Å reichen.

11) Bei einigen Versuchen wurden Cu<sub>2</sub>O-Zähler benutzt.

11a) R. Audubert, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 200, 918 [1935].

- Die Reaktion von Brom und Jod mit K- und Na-Oxalat, die Oxydation des Äthylalkohols durch Chromsäure wirken innerhalb der Fehlergrenzen nur auf eine Al-Kathode ein. Ihr Emissionsspektrum muß also im Gebiet großer Wellen liegen, diesseits von etwa 2300 Å.
- Die Oxydation der Glucose durch Permanganat, die Oxydation der Sulfite durch Sauerstoff sind nur durch den CuJ-Zähler nachweisbar, ihr Emissionsspektrum muß also im Gebiet kurzer Wellen jenseits von 2300 Å liegen.

Zwischen diesen Reaktionen bestehen demnach tiefgehende Unterschiede; in einer älteren Arbeit<sup>10)</sup> wurde schon auf analoge Tatsachen bei schnellen Oxydationen hingewiesen. Während z. B. die schnelle Oxydation des Phosphors und Schwefels Photonen aussendet, die hauptsächlich auf eine Al-Photokathode einwirken, beeinflußt die Oxydation des Kohlenstoffs in gleicher Weise beide Zellentypen. Ähnliche Beispiele finden sich auf biologischem Gebiet: Die die Nervenregungen begleitenden Reaktionen sind ohne Einfluß auf die CuJ-Zellen, während sich bei der Entwicklung von Froscheiern (discoglossa) Vorgänge abspielen, die gleichmäßig auf CuJ- und Al-Photokathoden einwirken<sup>6)</sup>.

**Emissionsausbeute:** Wir bezeichnen als radiochemische Ausbeute R das Verhältnis der Zahl I der emittierten Photonen zur Zahl N der umgesetzten Moleküle; die Bestimmung dieser Größe erfordert die Kenntnis des absoluten Wertes der von der Reaktion in Freiheit gesetzten Energie.

Tabelle 6.  
Zahl der emittierten Photonen.

|  | $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ | $\lambda = 2400 \text{ \AA}$ |
|--|------------------------------|------------------------------|
| NaOH + HNO <sub>3</sub> .....                            | 2000 bis 3000                | 7000 bis 10000               |
| NaOH + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....              | 2000 bis 3000                | 7000 bis 10000               |
| Oxydation des Pyrogallats durch O <sub>2</sub> .....     | 1000 bis 1500                | 10000 bis 15000              |
| Oxydation der Glucose durch Permanganat .....            | 1500 bis 2000                |                              |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> .....    | 1500 bis 2000                |                              |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> .....   |                              |                              |
| Am-Amalgam + H <sub>2</sub> O .....                      | 1200 bis 2000                | 8000 bis 10000               |
| Oxydation des Äthylalkohols durch Chromsäure .....       |                              | 70000 bis 100000             |
| Oxydation von Na-Hydrosulfit durch O <sub>2</sub> .....  | 1000 bis 1500                | 7000 bis 10000               |
| K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2Br ..... |                              | 10000 bis 15000              |
| K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2J .....  |                              | 7000 bis 10000               |

Die auf die Zelle fallende Energie (Tab. 6) wurde mit Bezug auf die Resonanzlinie des Quecksilbers bestimmt und auf Grund der Kurven der spektralen Empfindlichkeit des Zählers auf die mittlere Wellenlänge bezogen. Eine solche Abschätzung kann nur angenähert sein; bei einer genauen Rechnung hätte die Stärke der einzelnen Komponenten der Quecksilberresonanzlinie berücksichtigt werden müssen. Die Arbeit von M. Schein<sup>12)</sup> über die optischen Eigenschaften des Quecksilberdampfes gibt aber keine

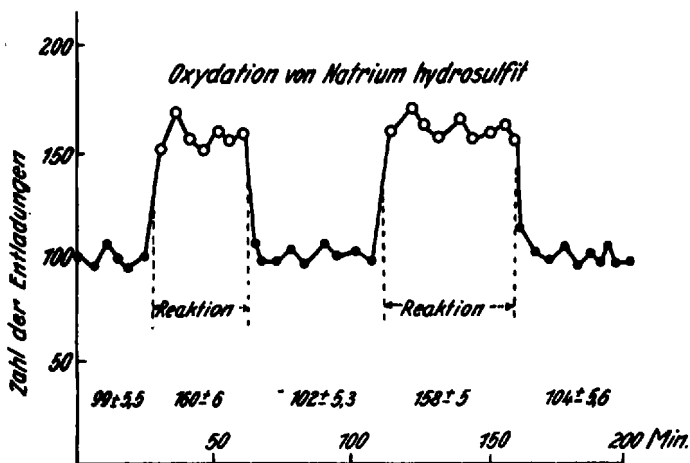


Abb. 6.

<sup>12)</sup> M. Schein, Phys. Acta Mesures optiques sur Hg.

genügende Genauigkeit, um diese Korrektur anzubringen. Trotzdem erschien es interessant, für die mittleren Wellenlängen der Empfindlichkeit der benutzten Photozellen die Größenordnung der Photonenzahl anzugeben, die nach allen Richtungen pro Sekunde und pro Quadratcentimeter unter Berücksichtigung der Oberfläche der Kathode und deren Entfernung von der freien Oberfläche des Reagens ausgesandt werden.

Von den untersuchten Reaktionen läßt die Oxydation des Natriumpyrogallats und -hydrosulfits eine gleichzeitige

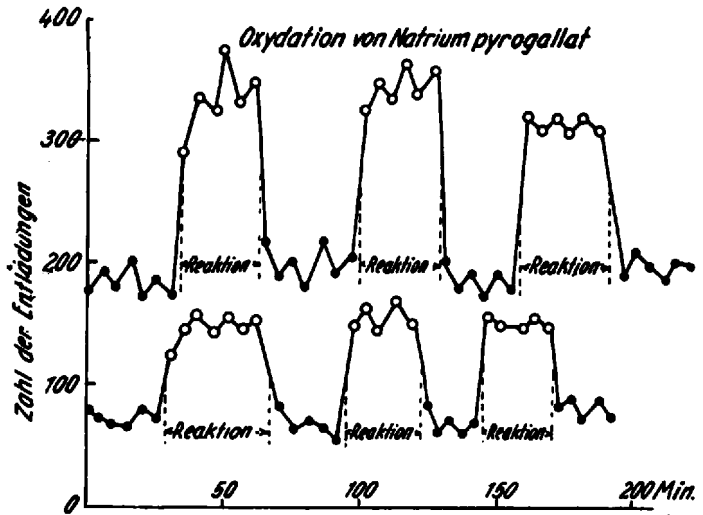


Abb. 7.

Bestimmung der emittierten Energie und der verbrauchten Menge des Reagens zu. In Tab. 7 sind einige Werte für die Ausbeute dieser Reaktionen angegeben.

Tabelle 7.

|                            | N: Zahl der pro Sekunde absorbierten O <sub>2</sub> -Moleküle | W: erg/s/cm <sup>2</sup> , auf die Kathode fallend | I: Zahl der emittierten Photonen | R                       |
|----------------------------|---|--|----------------------------------|-------------------------|
| Oxydation des Pyrogallats  | 178 · 10 <sup>-17</sup>                                       | 11,6 · 10 <sup>-9</sup>                            | 17000                            | 10 <sup>-15</sup>       |
|                            | 81 · 10 <sup>-17</sup>  | 6,2 · 10 <sup>-9</sup>                             | 10000                            | 1,2 · 10 <sup>-15</sup> |
|                            | 82 · 10 <sup>-17</sup>  | 1,5 · 10 <sup>-9</sup>                             | 2000                             | 10 <sup>-15</sup>       |
|                            | 5 · 10 <sup>-17</sup>   | 8 · 10 <sup>-9</sup>                               | 12000                            | 0,5 · 10 <sup>-14</sup> |
| Oxydation des Hydrosulfits | 248 · 10 <sup>-17</sup>                                       | 14,5 · 10 <sup>-9</sup>                            | 22000                            | 10 <sup>-15</sup>       |
|                            | 158 · 10 <sup>-17</sup>                                       | 7,3 · 10 <sup>-9</sup>                             | 10000                            | 0,7 · 10 <sup>-15</sup> |
|                            | 54 · 10 <sup>-17</sup>  | 5,0 · 10 <sup>-9</sup>                             | 7500                             | 1,4 · 10 <sup>-15</sup> |
|                            | 20 · 10 <sup>-17</sup>  | 5,5 · 10 <sup>-9</sup>                             | 8900                             | 4 · 10 <sup>-15</sup>   |
|                            | 15 · 10 <sup>-17</sup>  | 1 · 10 <sup>-9</sup>                               | 18000                            | 1,2 · 10 <sup>-15</sup> |

Bei Reaktionen, deren Kinetik untersucht ist, kann man auch unter gegebenen Bedingungen R aus der Geschwindigkeitskonstante und der Zahl der experimentell gemessenen emittierten Photonen bestimmen. Z. B. erhält man für die Oxydation des Natriumpyrogallats bei Benutzung der Geschwindigkeitskonstante  $K = 180 \cdot 10^{-14}$  für die radiochemische Ausbeute Werte von  $10^{-14}$  bis  $10^{-15}$ .

Für die Reaktion von Brom mit Kaliumoxalat findet man für die Ausbeute R Werte von  $10^{-15}$  bis  $10^{-16}$ , wenn man die Geschwindigkeitskonstanten von Berthoud u. Bellenot<sup>13)</sup> benutzt und unter ähnlichen Bedingungen arbeitet. Bemerkenswerterweise erhält man ähnliche Werte bei sehr verschiedenen Reaktionen, wie der Hydratation des Chininsulfats<sup>6)</sup>, der anodischen Oxydation des Aluminiums<sup>8)</sup> und der Emission ultravioletten Lichtes beim Reboyl-Effekt<sup>4)</sup>.

### 5. Hypothesen über den Emissionsmechanismus.

a) Normale Desaktivierungen: Die Untersuchung der spektralen Emissionsgebiete zeigt, daß in gewissen Fällen (Reaktionen der 3. Gruppe) die emittierten Quanten zweifellos beträchtlich sind, da sie Wärmetönungen von 155000

<sup>13)</sup> Berthoud u. Bellenot, J. Chim. physique 21, 309 [1924].

bis 165000 cal entsprechen. Die Existenz so stark exo-energetischer Strahlungen schließt die einfachste zunächst denkbare Erklärung aus, daß die Emission von der spontanen Desaktivierung aktiver Moleküle herrührt. Wenn man, von der thermischen Reaktionsbeschleunigung ausgehend, in Fällen, wo die kinetischen Daten es erlauben, die Aktivierungsenergie mit Hilfe der klassischen Beziehung  $\frac{d \log K}{dt} = -\frac{E}{RT^2}$  (K Geschwindigkeitskonstante, E Aktivierungsenergie, R Gaskonstante, T absolute Temperatur) berechnet, so findet man Werte (s. Tab. 8), die weit entfernt sind, die Wellenlänge der emittierten Lichtenergie deuten zu können<sup>14</sup>). Diese Werte sind übrigens sehr wahrscheinlich obere Grenzwerte; der langsamsten Reaktion entspricht die größte Aktivierungsenergie, sie bestimmt die Geschwindigkeit des Systems. Noch dazu zeigt die Tatsache der Existenz von Reaktionen, deren Strahlung in einem Wellenlängen-gebiet unterhalb von 2500 Å liegt, daß die Emissions-wahrscheinlichkeit für den spontanen Übergang aktivierter Moleküle in den Normalzustand klein sein muß.

Bei einem chemischen Prozeß  $A + B \rightarrow C$  kann eine gewisse (recht kleine) Zahl von Molekülen C nach ihrem Erscheinen die Energie  $E + q$  enthalten ( $E =$  Gesamtaktivierungsenergie,  $q =$  Reaktionswärme). Der Übergang in den Normalzustand kann durch Stöße 2. Art oder durch Photonenemission vor sich gehen. Im letzteren Falle ist  $E + q$ , wie die Werte in Tab. 8 zeigen, noch nicht groß genug, um die bei den untersuchten Reaktionen emittierten Quanten deuten zu können.

Man kann auch an Zusammenstöße zwischen Molekülen  $C^*$  der Aktivierung  $E + q$  und aktiven Primärmolekülen  $A_0^*$  und  $B_0^*$  denken, oder an Dreierstöße der Art:



die im Maximum die Energie  $e + e' + q$  in Freiheit setzen ( $e$  und  $e'$  Aktivierungsenergien der Moleküle A und B). Die Nachprüfung der Größenordnung dieser verschiedenen Aktivierungsniveaus<sup>15</sup>) (Tab. 8) ergibt, daß sie allenfalls mit den Reaktionstypen 1 und 2, deren Spektralgebiet diesseits 2300 Å liegt, vereinbar sind, aber nicht die Emission des Reaktionstyps 3 erklären können (Oxydation der Sulfite, Oxydation der Glucose durch Permanganat). Übrigens brauchen selbst gewisse Reaktionen der Gruppe 1 und 2 klassische Mechanismen nicht aufzuheben; insbes. ist im Falle der Neutralisation starker Säuren durch starke Basen die Aktivierungsenergie wahrscheinlich sehr klein (einige tausend cal), der thermische Effekt überschreitet nicht 50000 cal. Man muß also, wenigstens für Reaktionen dieser Gruppe, nach einem neuen Mechanismus suchen.

**b) Stoß 4. Art:** Eine Erklärung für die Emission dieser großen Quanten liefert die Annahme, daß einige aktivierte Moleküle  $C^*$  vom Niveau  $E + q$  auf ein benachbartes Niveau großer mittlerer Lebensdauer (metastabiler Zustand) übergehen. Die mittlere Lebensdauer aktivierter Moleküle beträgt i. allg. etwa  $10^{-9}$  s, in gewissen fluoreszierenden Lösungen (Uransalze) kann man jedoch auch viel größere Lebensdauern beobachten (*F. Perrin*). Bei fluoreszierenden Gelen (*Pringsheim*) kann die Lebensdauer eine Sekunde überschreiten; schließlich weiß man jetzt, daß gewisse freie Radikale eine sehr hohe mittlere Lebensdauer besitzen. Diese Beispiele zeigen, daß die Annahme nicht unlogisch ist, daß gewisse Moleküle  $C_{E+q}^*$  im metastabilen Zustande existieren können.

Unter diesen Bedingungen ist der Zusammenstoß zweier Moleküle C hoher Anregung möglich, und die Bildung großer Quanten wäre folgendem Vorgang zuzuschreiben:

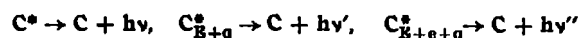


<sup>14</sup>) Falls die Moleküle ein infrarotes Absorptionsspektrum besitzen, das der isothermen Strahlung bei der betrachteten Temperatur entspricht, könnte die Desaktivierung durch Übergang eines Moleküls aus einem gewissermaßen präaktivierten Ausgangs- auf ein niedrigeres Energieendniveau zustande kommen; es kann sich hier aber nur um einige tausend cal handeln.

<sup>15</sup>) Diese Schlüsse setzen wesentlich voraus einerseits, daß die Art der Berechnung der Aktivierungsenergie zulässig ist, und andererseits, daß die elementare Wärmetönung der Reaktion aus thermochemischen Daten gefunden werden kann.

Das Zusammentreffen zweier identischer, stark aktivierter Moleküle gäbe ein einziges Photon der Energie  $2(E + q)$ , entweder durch Desaktivierung eines Moleküls zugunsten des anderen und Rückkehr des letzteren in den Normalzustand oder durch einen neuen Übertragungsprozeß.

Ein solcher Mechanismus läßt die Existenz eines Phänomens möglich erscheinen, das der Resonanzinduktion von *Jean u. Francois Perrin* ähnlich ist; die Spektren des Typus 3 zeigen in der Tat, daß Desaktivierungen wie:



nicht vor sich gehen könnten.

Dieser bevorzugte Zusammenstoß (den man Stoß 4. Art nennen könnte) erklärt die Frequenz der beobachteten Strahlung auch in den Fällen, in denen die klassischen Hypothesen versagen, wie man den in cal ausgedrückten Zahlen der Tab. 8 entnehmen kann:

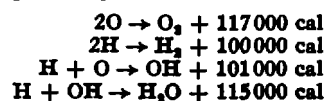
Tabelle 8.

| Reaktion                          | E<br>in cal/g | q<br>in cal/g | E + q<br>in cal/g | 2E + q<br>in cal/g | 2E + 2q<br>cal/g | lv. emittiert     |
|-----------------------------------|---------------|---------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| $K_2SO_4 + 1/2 O_2 = K_2SO_4$     | 12400         | 61000         | 73400             | 85800              | 147000           | 145000 bis 150000 |
| $Na_2SO_4 + 1/2 O_2 = Na_2SO_4$   | 12500         | 69000         | 81500             | 94000              | 168000           | 145000 bis 155000 |
| Oxydation von Na-Pyrogallat       | 16250         | 50000         | 66250             | 82500              | 182500           | 122000 bis 155000 |
| $K_2C_2O_4 + J_2 = 2CO_2 + 2KJ$   | 27850         | 38000         | 65850             | 90700              | 126700           | 122000 bis 145000 |
| $K_2C_2O_4 + Br_2 = 2CO_2 + 2KBr$ | 22250         | 60000         | 82250             | 126500             | 186500           | 122000 bis 145000 |
| Am-Amalgam + $H_2O$               | 22400         | 80000         | 102400            | 74800              | 104800           | 122000 bis 155000 |

Jedenfalls entspricht ein solcher Vorgang der Tatsache, daß diese Mikrolumineszenzen in Lösung nur bei hoher Konzentration der reagierenden Stoffe auftreten. Alle positiven Versuche wurden bei Konzentrationen der Größenordnung von 10—20 %, in gewissen Fällen bis 60 und 70 % ausgeführt.

**c) Vorgänge mit Atomen oder Radikalen:** Dieser Mechanismus ist nur als Arbeitshypothese zu betrachten, die durch neue Versuche bestätigt werden muß. Ferner können andere Mechanismen bisweilen den eben vorgeschlagenen ersetzen oder sich ihm überlagern.

Die Aktivierungsenergie  $E + q$  der metastabilen Moleküle wurde berechnet, indem für  $q$  der Wert  $\frac{Q}{N}$  ( $Q$  der thermische Effekt,  $N$  die Avogadro'sche Zahl) genommen wurde; man erhält so nur einen Mittelwert. Nun haben die stets möglichen Zwischenreaktionen mit Radikalen und Atomen sehr große Wärmetönungen, wie folgende Beispiele zeigen:



In dieser Hinsicht ist es für die vom Verfasser untersuchten Oxydationsreaktionen möglich, daß die Bildungsenergie des Sauerstoffmoleküls aus den Atomen eine Rolle spielt. Während die Annahme solcher Vorgänge für Reaktionen vom Typus 1 oder 2 berechtigt ist, erscheint dagegen für den Reaktionstyp 3 die Hypothese der Stöße 4. Art befriedigender.

**d) Elektronenanregung der Radikale:** Man kann zur Erklärung der Emissionen auch den Elektronenaktivierungsmechanismus von *Viktor Henri* heranziehen.

Vergleich der Ramanspektren mit den Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der Moleküle  $CO \left\langle \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \right.$  führte *V. Henri* zu der Annahme, daß sich in diesen Molekülen die Gruppe  $C = O$  in einem energetischen Zustand befindet, der dem angeregten Zustand ( ${}^3\pi$ ) des Kohlenoxydmoleküls entspricht. Da sich CO hierin auf einem um 138000 cal über dem Grundniveau liegenden Energieniveau befindet, kann bei Zersetzung von Molekülen, die in ihrer Struktur CO enthalten, durch Übergang des Carbonyls in den Normalzustand eine erhebliche Energie in Freiheit gesetzt werden.

Wenn diese Elektronenanregung eines Radikals vor der Strahlung besteht, mittels derer die Aufklärung des Schwingungsspektrums des Moleküls erfolgt, kann man also in diesem Vorgang eine Ursache der Emission der großen Quanten erblicken, die im Verlauf gewisser Reaktionen auftreten. Da *V. Henri* bereits nach-



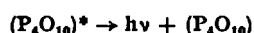
gewiesen hat, daß mehrere Radikale, wie CO, CN, NN, diese Erscheinung zeigen können, ist es nicht unmöglich, daß einige Reaktionen Strahlung durch Elektronendesaktivierung aussenden. Bei der von uns untersuchten Chemilumineszenz ist die emittierte Photonenzahl fast immer sehr klein; das Verhältnis der Zahl der emittierten Photonen zur Zahl der in gleicher Zeit umgesetzten Moleküle, die radiochemische Ausbeute, gibt aber die Wahrscheinlichkeit für den Übergang von Elektronenanregungsenergie in Lichtenergie. Man darf in der Tat nicht vergessen, daß die Elektronenaktivierungsenergie eines beim chemischen Elementarprozess in Freiheit gesetzten Moleküls entweder durch einen Stoß zweiter Art absorbiert wird und dann als kinetische Energie erscheint, oder durch einen Stoß dritter Art aufgenommen und dann zur Aktivierung eines normalen Moleküls dienen kann. Die Untersuchung der thermischen Zersetzung der Azide scheint diese Ansicht zu bestätigen.

## 6. Anwendung der radiochemischen Analyse auf die Kinetik.

Die Kinetik eines chemischen Systems erfordert Annahmen über die verschiedenen Primärprozesse, aus denen sich die Gesamtreaktion zusammensetzt. Diese Annahmen enthalten natürlich eine gewisse Willkür, aber die durch die Licht- und Ultraschall- (in Gasen) Absorptionsspektren gegebenen Daten lassen oft Teilschlüsse zu. Bei den von Lumineszenz begleiteten Reaktionen kann die Untersuchung des Emissionsspektrums oder des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Intensität des Lichtes Einblicke in die Elementarprozesse der Reaktion liefern. Bis jetzt sind noch zu wenig Reaktionen unter diesem Gesichtspunkt untersucht worden, so daß diese neue Analysenmethode noch keine großen Dienste geleistet hat. Die wenigen, im folgenden kurz behandelten Beispiele zeigen jedoch die Bedeutung solcher Versuche.

a) Langsame Oxydation des Phosphors. Bekanntlich reagieren Phosphordampf und Sauerstoff nur bei einer bestimmten Druckgrenze (Explosionsgrenze). Lord Rayleigh (1924) hat als erster die Abwesenheit von Lumineszenz oberhalb eines kritischen Druckes festgestellt, von dem an eine sehr langsame Reaktion auftritt. Diese Angaben sind in den letzten Jahren von Semenov erheblich präzisiert worden. Die Emission ist an einen Mechanismus der Kettenfortpflanzung mit Zusammenstoßen aktiver Zentren gebunden. Neue Daten über die Lumineszenz des Phosphordampfes bringt C. Ouellet<sup>16)</sup> auf Grund der Anwendung von photoelektrischen Zählern.

Zunächst zeigt die Untersuchung der Lumineszenz mit einem photoelektrischen Al-Zähler, daß bei einem Sauerstoffdruck wenig über 0,3 mm Hg die gelbe, dem Auge im Dunkeln noch sichtbare Lumineszenz keinen Einfluß auf den Photozähler hat, dessen mittlere spektrale Empfindlichkeit bei etwa 2500 Å liegt. Sobald der Druck etwas wächst, wird die Lumineszenz gelbgrün, und man stellt gleichzeitig durch den Zähler ultraviolette Emission fest. Ouellet hat den Einfluß der Zeit und des Sauerstoffdruckes auf die Intensität der Strahlung untersucht. Unter der Annahme, daß die Erscheinung durch eine Desaktivierung, wie



zustande kommt, und unter Annahme der Kettenfortpflanzung von Semenov ergeben sich für die Änderung der Intensität des Lichtes als Funktion des Druckes Werte, die befriedigend mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Obgleich Ouellet die wahrscheinlich vorhandene Verschiebung des Spektrums gegen kleine Wellenlängen nicht berücksichtigt hat und die Hypothese, der er dem Emissionsmechanismus zuschreibt, zweifellos zu einfach ist, stellt diese Arbeit doch ein interessantes Beispiel dafür dar, welche Dienste die radiochemische Analyse der Reaktionskinetik leisten kann.

b) Anodische Polarisation des Aluminiums. Bei Elektrolyse gewisser Lösungen (Natriumborat, Natrium-, Ammoniumphosphat usw.) mit einer Aluminiumanode oxydiert sich diese und bedeckt sich mit einer schlecht leitenden Schicht, deren Natur noch nicht vollkommen auf-

geklärt ist, die aber nach den Forschungen von Müller und Konopicky aus  $Al(OH)_3$  zu bestehen scheint. Zahlreiche Autoren, besonders Baborovsky, haben darauf hingewiesen, daß die so polarisierte Anode der Sitz verschiedener Leuchterscheinungen ist. R. Freymann hat nachgewiesen, daß drei deutlich verschiedene Erscheinungstypen auftreten: 1. Die elektrolytische Lumineszenz, die gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche einer Elektrode auftritt, die den Ventileffekt zeigt; 2. Das Funkeln, das bei hohen Stromdichten im ganzen Elektrolyten auftritt; die Erscheinung ist an der Kathode immer viel lichtstärker als an der Anode. Dieses Funkeln ist allgemein der die Elektrode umgebenden Gasphase zugeschrieben worden; 3. Der lila Schimmer, der unter denselben Bedingungen wie das Funkeln an der Kathode erscheint, der aber, wie Freymann zeigte, vom Funkeln getrennt werden kann. Freymann hat im Sichtbaren eine spektrographische Untersuchung dieser verschiedenen Erscheinungen durchgeführt. Die elektrolytische Lumineszenz, die zweifellos dem hohen elektrischen Feld in der Sperrschicht zuzuschreiben ist, liefert ein kontinuierliches Spektrum, dessen Maximum bei etwa 4500 Å liegt; das kathodische und das anodische Funkeln, sowie der lila Schimmer sind durch Linienspektren gekennzeichnet, deren Struktur von verschiedenen Faktoren abhängt (Natur des Elektrolyten, Temperatur, Stromdichte, usw.).

Es war von Interesse, die Lumineszenz mit Hilfe photoelektrischer Zähler zu untersuchen. Verfasser hat diese Untersuchung gemeinsam mit Viktorin durchgeführt, unter gleichzeitiger Anwendung von Al- und CuJ-Photokathoden, deren absolute Empfindlichkeit in jedem Falle gemessen war.

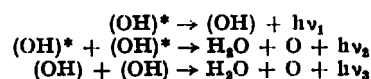
Die spektralen Empfindlichkeitsgebiete dieser beiden Zähler (2450 Å und 2150 Å) sind genügend verschieden, um den Spektralbereich der Emission abzuschätzen. Es ergab sich, daß die Intensität  $I$  der Emission sowohl von der die Zelle durchfließenden Stromstärke  $i$  als auch von der Spannung  $V$  an ihren Enden abhängt. Es gilt die Gleichung

$$I = a \cdot i \cdot e^{bV}$$

Wenn man mit zwei Typen von Photokathoden die emittierte Strahlung vergleicht, so ergibt sich, daß sie mit steigender Spannung zu größeren Wellenlängen rückt. Dieses Ergebnis schließt die Annahme aus, daß die Strahlung einfach von der Bremsung der Elektronen in der Sperrschicht, die den Ventileffekt hervorruft, herrührt. Im übrigen unterscheidet sich die Emission ultravioletter Strahlung deutlich von den Erscheinungen der sichtbaren Lumineszenz: letztere Effekte treten gleichmäßig an der Kathode und Anode auf, während die durch Photonen zähler auffindbaren Erscheinungen sich nur an der Anode zeigen.

Man kann allen diesen Tatsachen in folgender Weise Rechnung tragen. Die vorläufig vorgeschlagene Erklärung beruht auf der Annahme, daß der hohe Anodenpotentialfall imstande ist, die Aktivierungsenergie z. B. der OH-Ionen, die sich an der Elektrode entladen, zu vergrößern. Dieser Anregungsüberschuß beträgt  $E \cdot eV$ ; wo  $E$  ein Wahrscheinlichkeitsfaktor,  $e$  die Elektronenladung, und  $V$  die Potentialdifferenz ist. Dieser Energieüberschuß kann auf das Radikal übergehen, das durch Entladung des Ions entsteht:  $(OH)^* \rightarrow (OH) + e$ . Unter diesen Bedingungen werden also in der Nähe der Anode normale (OH) und aktivierte (OH) Radikale existieren; die pro sec entstehende Zahl der letzteren ist durch die Gleichung  $n = K \cdot i \cdot e^{2V}$  gegeben.

Wenn man annimmt, daß die Emission des Lichtes auf Vorgängen wie



beruht, erhält man die Form der experimentellen Kurven und kann zeigen, wenn die Unterschiede gegeben sind, die zwischen  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  bestehen müssen, daß das Spektrum sich mit wachsender Spannung  $V$  gegen größere Wellenlängen verschieben muß.

Die radiochemische Analyse kann so neue Beiträge zur Kenntnis der anodischen Polarisationen und der elektrochemischen Reaktionen i. allg. liefern.

<sup>16)</sup> C. Ouellet, Trans. Faraday Soc. 142, 486 [1933].

c) Thermische Zersetzung der Azide<sup>17)</sup>. Die Azide sind chemische Verbindungen, die, wie alle Explosivstoffe, bei einer unterhalb ihrer Deflagrationstemperatur liegenden Temperatur unter dem Einfluß von Wärme dissoziieren können. Die Dissoziation ist von Stickstoffentwicklung begleitet und wird i. allg. als einfacher Vorgang betrachtet.

Diese Stoffe sind fast immer stark endotherme Verbindungen; ihre thermische Zersetzung ist also von einer Energieabgabe begleitet, die erheblich sein kann. Daher ist auch anzunehmen, daß ein Teil der bei der Dissoziation der Azide in Freiheit gesetzten Energie in Form von Licht, das großen Quanten entspricht, erscheinen kann.

Die Strahlungsemission während der Zersetzung der Azide ist von R. Audubert u. H. Muraour<sup>18)</sup> mit Hilfe eines CuJ-Photonenzählers beobachtet worden (mittlere Wellenlänge der spektralen Empfindlichkeit etwa 2150 Å). Die notwendige Kontrolle der Empfindlichkeit der Zähler wurde mit Hilfe eines Hefner-Standards ausgeführt, dessen Strahlung durch einen Cellophanschirm filtriert wurde. Die zu untersuchenden Stoffe wurden gepulvert in eine elektrisch geheizte Kapsel gebracht, die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen, das im Innern des Heizblocks angebracht war. Die emittierende Oberfläche war in allen Fällen dieselbe (etwa 1 cm<sup>2</sup>). Der Zähler befand sich einige Zentimeter oberhalb der Substanz. Um eine mögliche Temperaturerhöhung der Zelle zu vermeiden, wurde sie in einen mit Luftzirkulation versehenen und mit einer Quarzplatte verschlossenen Metallkäfig gebracht.

### 1. Einfluß der Temperatur und Vergleich verschiedener Azide.

Die langsame Zersetzung der Azide in der Wärme ist von einer Emission ultravioletter Strahlung begleitet, die mit einem CuJ-Zähler feststellbar ist. Aber diese ultraviolette Chemilumineszenz, die nach dem, was über die spektrale Empfindlichkeit der Zelle bekannt ist, bis zu etwa 2000 Å gehen kann, ist je nach der Natur des Azids sehr verschieden: sie ist null oder außerordentlich schwach bei den Erdalkaliaziden (von der Größenordnung wie bei den schwächsten sonst untersuchten Reaktionen, Oxydation der Glucose durch Permanganat, Oxydation des Hydrosulfits durch Luft), beträchtlich dagegen bei den Aziden von Blei, Silber, Natrium und Kalium.

Die Stärke der Emission wächst sehr schnell mit der Temperatur (vgl. Abb. 8). Als Abscissen sind die Temperaturen in C° aufgetragen, als Ordinaten die Werte des Verhältnisses  $\frac{\Delta N}{\sigma}$ , wo  $\Delta N$  die Zunahmen der Entladungen des Zählers (pro-

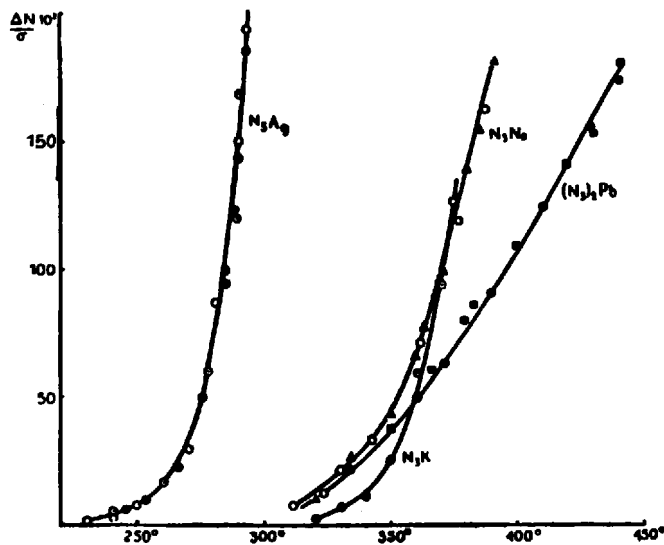


Abb. 8.

<sup>17)</sup> Die Thermolyse der Azide wird hier eingehender behandelt, da ihre radiochemische Untersuchung weit gediehen ist.

<sup>18)</sup> R. Audubert u. H. Muraour, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 204, 431 [1937].

portional der Zahl der emittierten Photonen) und  $\sigma$  die allgemeine Empfindlichkeit des Zählers bedeuten. Diese Kurven geben also relative Werte. Das Silberazid zeigt von allen Körpern die intensivste Strahlung<sup>19)</sup>. Die mit Ca- und Ba-Aziden — den einzigen untersuchten Erdalkaliverbindungen — erhaltenen Ergebnisse konnten in der Figur nicht aufgetragen werden, da die entsprechenden Werte von  $\frac{\Delta N}{\sigma}$  selbst in der Nähe der Detonationstemperatur nur 2 bis  $5 \cdot 10^{-2}$  für Calcium und 8 bis  $10 \cdot 10^{-2}$  für Bariumazid betragen.

Zwischen der Emission ultravioletter Strahlung und der Schlagempfindlichkeit von Explosivstoffen dieses Typus besteht also nicht notwendig eine Beziehung. In der Tat sind die bei Schlag sehr trägen Alkaliazide viel photoaktiver als die Erdalkaliazide und sogar als das Bleiazid, dem man von allen Aziden die größte Schlagempfindlichkeit zuschreibt. Diese Ergebnisse werden weiter durch die Beobachtung (gemeinsam mit H. Muraour) bestätigt, daß die Explosivstoffe der Zündhütchen, wie das basische Bleipikrat und das Knallsilber, unter Einwirkung von Wärme keine oder nur sehr schwache Photoeffekte liefern.

### 2. Bestimmung der Aktivierungsenergie<sup>20)</sup> der licht-erzeugenden Reaktionen<sup>21)</sup>.

Unter der Annahme, daß die Strahlungsintensität der Geschwindigkeitskonstante des Emissionsvorganges proportional ist, kann man die Aktivierungsenergie der Elementarreaktion ermitteln. Diese Annahme wird durch die Form der Kurven gerechtfertigt, die die Änderung des Effektes als Funktion der Temperatur darstellen; sie entspricht ferner der Tatsache, daß die bei wachsenden und bei abnehmenden

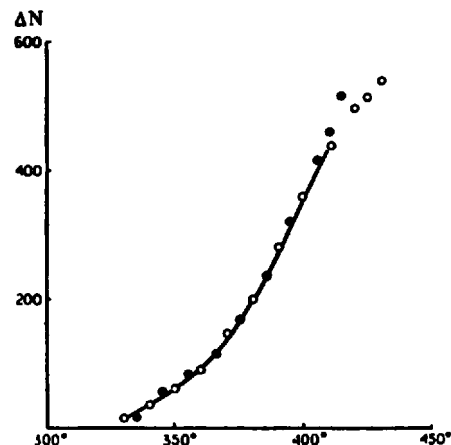


Abb. 9.

Bei zunehmender Temperatur. ○ Bei abnehmender Temperatur.

Temperaturen gewonnenen Kurven (Abb. 9) zusammenfallen, wenigstens unter der Voraussetzung, daß man gewisse Vorsichtsmaßnahmen trifft: zunächst darf man Strahlungsmessungen nur bei gut konstanter Temperatur des Blockes vornehmen; ferner muß die Überschreitung einer gewissen Temperatur (die i. allg. der Entflammungs- oder Verpuffungstemperatur nahe liegt) vermieden werden, oberhalb derer die zersetzte Substanzmenge so groß wird, daß die emittierende Oberfläche nicht mehr als gleichbleibend betrachtet werden kann. Man darf nämlich nicht vergessen, daß es sich um eine Oberflächenemission handelt. Da sich die Zersetzung an einer festen Phase vollzieht und da andererseits die Absorption der Verbindung für die emittierte Strahlung groß sein muß, rühren wahrscheinlich die vom Zähler angezeigten Photonen ausschließlich von der Oberfläche der Teilchen oder von einer Oberflächenschicht unendlich kleiner Dicke her. Die bei konstanter aktiver Oberfläche emittierten Intensitäten werden daher der Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion proportional sein.

<sup>19)</sup> Um sämtliche Ergebnisse im gleichen Maßstab auftragen zu können, wurde der Teil der Kurve des Silberazids, der den hohen Temperaturen entspricht, nicht dargestellt.

<sup>20)</sup> Im festen Zustand ist die Bedeutung der Aktivierungsenergie schwierig; auf jeden Fall aber bilden die experimentell erhaltenen Daten wichtige charakteristische Koeffizienten.

<sup>21)</sup> R. Audubert, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 204, 1192 [1937].



Unter Beobachtung der eben erwähnten elementaren Vorsichtsmaßregeln erhält man der Abb. 10 analoge Kurven, aus denen man die Aktivierungsenergie bestimmen kann; wenn man als Abszissen die Werte  $1/T$  ( $T$  = absolute Temperatur)

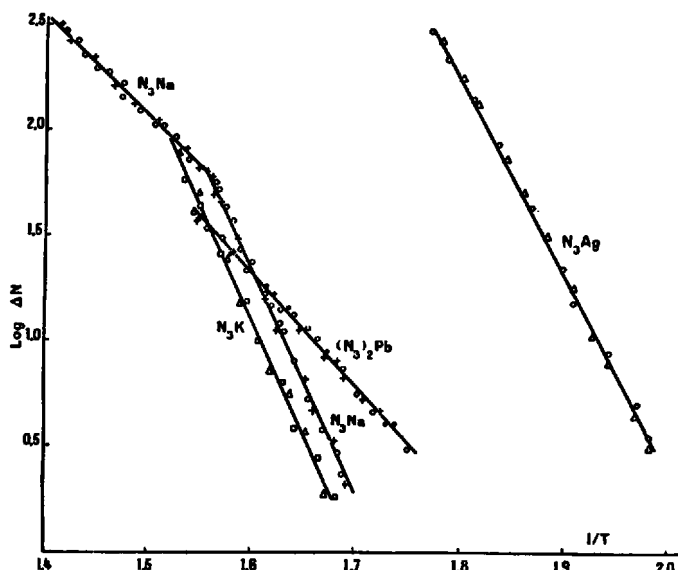


Abb. 10.

und als Ordinaten die Logarithmen der Intensität der ultravioletten Strahlung aufträgt, erhält man, wie die Abb. zeigt, Geraden (dies bedeutet gewissermaßen eine Rechtfertigung der Bestimmungsmethode der Aktivierungsenergie).

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich die Geschwindigkeiten der Oberflächenreaktionen, die so mit Hilfe photoelektrischer Zähler analysiert wurden, mit der Temperatur gemäß der bekannten Beziehung  $\frac{d \log K}{dt} = -\frac{E}{RT^2}$  ändern, und zwar gilt diese Beziehung in einem großen Temperaturbereich.

Im ganzen Temperaturintervall, d. h. von der Temperatur der beginnenden Emission bis in die Gegend der Detonationstemperatur, erhält man für die K-, Ag- und Pb-Azide eine einzige Gerade. Die mittleren Neigungen entsprechen folgenden Aktivierungsenergien:

- $KN_3$ :  $E = 46\,000 - 50\,000$  cal
- $AgN_3$ :  $E = 46\,000 - 48\,000$  cal
- $Pb(N_3)_2$ :  $E = 23\,000 - 25\,000$  cal.

Die bei Natriumazid erhaltenen Werte ergeben dagegen zwei lineare Stücke, entsprechend den Aktivierungsenergien:

- $NaN_3$ :  $E_1 = 46\,000 - 50\,000$  cal
- $E_2 = 21\,000 - 25\,000$  cal

Das führt zur Annahme, daß die thermische Dissoziation des Natriumazids je nach der Temperatur der einen oder der anderen dieser beiden lichterzeugenden Reaktionen folgen kann. Für jede von ihnen gilt die Arrhenius'sche Gleichung; bei Temperaturen zwischen derjenigen beginnender Emission und der Übergangstemperatur  $t_0$  besitzt der für die ultraviolette Emission verantwortliche Vorgang eine Aktivierungsenergie von etwa 48 000 cal; oberhalb  $t_0$  wird diese Reaktion durch einen Vorgang mit einer Aktivierungsenergie von etwa 23 000 cal ersetzt. Die Übergangstemperatur  $t_0$  liegt in der Nähe von  $365^\circ$ . Durch Mitteln zahlreicher Versuche erhält man:  $t_0 = 365 \pm 7^\circ$ .

Die Gesamtheit der Werte der Aktivierungsenergien, die die thermische Dissoziation der Azide bei den lichterzeugenden Reaktionen begleiten, liegt bei etwa 48 000 cal oder 23 000 cal. Diese Werte sind völlig verschieden von den Aktivierungsenergien der sog. „Gesamtreaktion“, deren Geschwindigkeit durch die in der Zeiteinheit entwickelte Stickstoffmenge gemessen wird.

W. E. Garner u. D. J. Marke<sup>23)</sup> haben die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung des Natrium- und Kaliumazids im Vakuum und bei Gegenwart des Metallampfes untersucht und folgende Aktivierungsenergien berechnet:

- $NaN_3$ :  $E = 34\,000$  cal
- $KN_3$ :  $E = 31\,000$  cal

<sup>23)</sup> R. Audubert, J. Chim. physique 34, 405 [1937].

<sup>24)</sup> W. E. Garner u. D. J. Marke, J. chem. Soc. London 1936, 657.

Die Autoren geben auch die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion bei der Thermolyse der Bleiazide:

|                      |                 |           |           |           |           |           |           |
|----------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\alpha$ $Pb(N_3)_2$ | Temp.<br>t cal. | 220°—230° | 230°—240° | 240°—250° | 250°—260° | 260°—270° | 270°—280° |
|                      |                 | 87900     | 88100     | 89300     | 97800     | 54400     | 70900     |
| $\beta$ $Pb(N_3)_2$  | Temp.<br>t cal. | 220°—210° | 210°—220° | —         | 250°—260° | 260°—270° | —         |
|                      |                 | 29100     | 84000     | —         | 49700     | 38700     | —         |

Diese Energien sind verschieden von den vom Verfasser bestimmten Werten, die den zur Strahlungsemission fähigen Prozessen entsprechen. Die Zersetzung der Azide erfolgt also niemals direkt in Metall und Stickstoff, wie man es für die Alkali-azide annimmt; der Stickstoffbildung gehen vielmehr Reaktionen voraus, die Photonen emittieren können. In der Reihe der Vorgänge ist wahrscheinlich die Bildung molekularen Stickstoffs der langsamste, da die auf Grund der  $N_2$ -Bildung gemessene Aktivierungsenergie größer ist als die der entdeckten Reaktionen.

Im übrigen führt die Tatsache, daß für die verschiedenen Azide nur zwei Typen lichterzeugender Reaktionen existieren, sowie das besondere Verhalten des Natriumazids, an dessen Zersetzung beide beteiligt sind, zur Annahme, daß diese Vorgänge von der Natur des Metalles unabhängig sind und nur die Gruppe  $N_3$  betreffen.

Beim gegenwärtigen Stand der Ergebnisse wäre es verfrüht, den Dissoziationsmechanismus genauer festlegen zu wollen. Sicher ist nur, daß im Laufe dieser Umwandlung mehrere Elementarreaktionen möglich sind, von denen einige Licht erzeugen. In dieser Hinsicht ist der Fall des Natriumazids bemerkenswert, bei dem zwei photogene Reaktionen auftreten, die zu verschiedener Zeit stattfinden und deren Aktivierungsenergien 23 000 bzw. 46 000 cal betragen. Von diesen beiden Reaktionen hat die bei fortschreitendem Erhitzen zuerst auftretende die größere Aktivierungsenergie. Wenn die Zunahme der thermischen Energie durch Temperaturerhöhung imstande ist, gewisse Bindungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen des Moleküls zu lösen, sollte man zuerst diejenigen Umwandlungen erwarten, denen die geringste Aktivierungsenergie entspricht. An ihre Stelle würden dann bei höherer Temperatur die Reaktionen mit größerer Aktivierungsenergie treten. Deshalb erscheint die Annahme berechtigt, daß einem der beiden lichterzeugenden Prozesse ( $E = 46\,000$ ,  $E = 23\,000$ ) oder vielleicht sogar allen beiden intermediäre Umwandlungen mit schwacher Aktivierungsenergie vorangehen, bei denen — wenigstens im Gebiet der spektralen Empfindlichkeit der  $CuJ$ -Zelle — kein Licht emittiert wird. Solche Folgerungen führen weit weg von der alten Annahme, wonach die Mehrzahl der Dissoziationen der Azide, besonders der Alkali-azide, als einfacher Zerfall des Moleküls in Stickstoff und Metall gedeutet wird.

### 3. Beziehung zwischen der Temperatur beginnender Stickstoffentwicklung und beginnender Emission.

Es wäre interessant zu wissen, ob die Temperatur, bei der Stickstoffentwicklung einsetzt, mit der Temperatur beginnender Lichterscheinungen zusammenfällt. Kenntnis hierüber würde einige Klarheit in der Analyse des komplexen Phänomens der thermischen Zersetzung der Azide bringen.

Aus den logarithmischen Kurven der Abb. 9 kann verhältnismäßig einfach die niedrigste Temperatur, bei der die Emission bemerkbar wird, festgestellt werden. Zunächst ist die Kenntnis der mittleren Abweichung  $\delta$  der spontanen Schwankungen der Zelle im Dunkeln notwendig (s. oben); als kleinste nachweisbare Strahlung kann diejenige betrachtet werden, die im Zähler einen Zuwachs der Entladungszahl  $\Delta N = 2\delta$  gibt. Die Temperatur, bei der der Lichteffect merkbar wird, wird dann erhalten, indem man auf den logarithmischen Kurven in jedem Fall den Wert  $T$  bestimmt, der  $\log N = \log 2\delta$  entspricht, wobei  $\delta$  vorher gemessen worden ist. Es ergeben sich so die Werte der folgenden Tabelle:

| Verbindung        | Beginn der $N_2$ -Entwicklung | Beginn der Strahlung |
|-------------------|-------------------------------|----------------------|
| $N_3K$ .....      | 320°                          | 310°—325°            |
| $N_3Na$ .....     | 280°                          | 300°—310°            |
| $(N_3)_2Os$ ..... | 100°                          | 250°                 |
| $(N_3)_2Ba$ ..... | —                             | 300°                 |
| $(N_3)_2Pb$ ..... | 220°                          | 260°—270°            |

Leider sind die Daten der Temperatur beginnender Dissoziation unter Stickstoffentwicklung wenig genau. Nach den neuesten Ver-

suchen<sup>84)</sup> beginnt die Zersetzung für Na-Azid gegen 260°, für K-Azid gegen 320° merkbar zu werden. Bei K-Azid liegt anscheinend die Zersetzungstemperatur den Temperaturen, bei denen die Lichterzeugenden Reaktionen auftreten, sehr nahe; bei Natriumazid unterscheiden sich dagegen beide Temperaturen um 40°. Nach Garner u. Gomm wird die Zersetzung des Bleiazids bei 220° merkbar. Die Tabelle zeigt demnach einen großen Abstand zwischen diesem letzteren Wert und der Temperatur, bei der die photogene Reaktion einsetzt.

Auf Grund der Gesamtheit der Ergebnisse erscheint also die Annahme berechtigt, daß die photogene Reaktion I (Aktivierungsenergie 46000 cal) bei derselben Temperatur wie der dissoziierte Stickstoff auftritt; die photogene Reaktion II (Aktivierungsenergie 23000 cal) erscheint dagegen bei höherer Temperatur als der Stickstoff. Dieser Schluß muß aber wegen der Unsicherheit der Daten auf diesem Gebiet mit allem Vorbehalt ausgesprochen werden.

#### 4. Radiochemische Ausbeute.

Diese ist immer sehr klein; bei den verschiedensten Vorgängen (anodische Polarisierung, Dehydratation des Chininsulfats, chemische Reaktionen) erhält man Werte in der Größe von 10<sup>-14</sup> bis 10<sup>-15</sup>. Diese Tatsache ist bemerkenswert, weil sie an eine Grundeigenschaft des Mechanismus der Oberflächenemission geknüpft zu sein scheint. Bei der i. allg. großen Absorption der Reaktionsteilnehmer und der festen Stoffe in diesem Gebiet des Ultraviolett ist anzunehmen, daß eine radiochemische Oberflächenausbeute gemessen wird<sup>85)</sup>; im Fall der Azide ist dies sehr wahrscheinlich.

W. E. Garner u. D. J. Marke<sup>86)</sup> haben die Geschwindigkeit der Gesamtzerersetzung der Azide gemessen; sie geben folgende Werte (Moleküle/cm<sup>2</sup>/s) an:

$$5,2 \cdot 10^{15} \text{ bei } 270^\circ \text{ für } (\text{N}_3)_2\text{Pb}$$

$$1,7 \cdot 10^{15} \text{ bei } 251^\circ \text{ für } \text{N}_3\text{K}$$

Geht man bei Berechnung der radiochemischen Ausbeute von diesen Daten und den Werten für die Zahl der emittierten Photonen unter denselben Bedingungen aus, so erhält man Werte, die 1000 bis 10000mal größer sind als die früher bestimmten. Die Zersetzung der Azide scheint sich in dieser Hinsicht deutlich von den anderen untersuchten lichterzeugenden Reaktionen zu unterscheiden.

Ursprung der Strahlung: Zur Aufklärung des Ursprungs der Strahlung wird besser ein anderer Mechanismus als der Stoß 4. Art herangezogen. Die Wahrscheinlichkeit des Energieüberganges zwischen Teilen eines festen Körpers ist zwar groß; dennoch bereitet die Vorstellung zahlreicher und energieanhäufender Austauschakte Schwierigkeiten. Die Annahme eines Elektronendesaktivierungsprozesses ist daher vorzuziehen.

Nach V. Henri befindet sich in Aziden, wie NaN<sub>3</sub>, die Gruppe NN in einem Elektronenzustand, der dem Anregungszustand des Stickstoffmoleküls C(<sup>3</sup>π) entspricht; seine Anregungsenergie beträgt etwa 250000 cal, was mehr als genug ist, um die Größe der emittierten Photonen zu erklären.

Man könnte versucht sein anzunehmen, daß ein hoher Elektronenanregungszustand eines Radikals in einem Molekül um so wahrscheinlicher sei, je stärker endotherm die Verbindung ist; eine solche Beziehung wird insbes. durch Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und AgN<sub>3</sub> besetzt, die große Photonen emittieren und deren Bildungswärmen 107000 bzw. 67800 cal betragen; dagegen besitzen NaN<sub>3</sub> und KN<sub>3</sub>, die ebenfalls zahlreiche Quanten kurzer Wellenlänge emittieren, sehr schwach endotherme Bildungswärmen von 5100 bzw. 500 cal. Diese Tatsache bedeutet nur, daß bei schwach endothermer Gesamtbilanz stark exotherme intermediäre Reaktionen existieren können, die kompensiert sind, oder eine kleine Zahl exothermer intermediärer Vorgänge, die in einen Kettenmechanismus eingehen.

<sup>84)</sup> Garner u. Gomm, J. chem. Soc. London 1931, 2129. Tiede, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1745 [1916]. Moles, J. Chim. physiq. 16, 402 [1918]. Harvey, Trans. Faraday Soc. 39, 653 [1933].

<sup>85)</sup> Die Rechnung ergibt für die Intensität des von 1 cm<sup>2</sup> des chemilumineszierenden Stoffes der Dicke l und des Absorptionskoeffizienten μ emittierten Lichtes den Ausdruck:  $I = I_0 \cdot \left(1 - \frac{e^{-\mu l}}{\mu}\right)$ ; I<sub>0</sub> ist die pro Quadratmeter Oberfläche emittierte Oberflächenintensität; für μ = unendlich ist I = I<sub>0</sub>.

#### 5. Untersuchung des Emissionsspektrums der Dissoziation von Silberazid.

Die genaue Kenntnis des Spektrums dieser Reaktionen war von besonderem Interesse; bis jetzt konnte nur das Spektrum von Silberazid bestimmt werden.

Die gewöhnlichen spektrographischen Methoden sind hierzu wegen der kleinen Zahl der emittierten Photonen nicht anwendbar. Dabei wurde folgende Anordnung benutzt: das Silberazid wird auf konstante Temperatur erhitzt und vor dem Eintrittsspalt eines Monochromators mit Quarzprisma und Aluminiumspiegel nach Jobin u. Vuon aufgestellt; vor dem Austrittsspalt steht der Photonen-zähler (CuJ), dessen spektrale Empfindlichkeitskurve vorher bestimmt wurde (Maximum der Empfindlichkeit zwischen 2100 und 2150 Å).

Auf diese Weise kann ein Wellenlängenbereich von etwa 1900 bis 2600 Å untersucht werden.

Die Monochromatorspalte wurde auf größte Öffnung gestellt, um möglichst starke Wirkungen zu erzielen; trotzdem war die Intensität der spektralen Banden zu schwach, um die Emission befriedigend zu erforschen, wie die folgende Tabelle zeigt:

| Wellenlänge in Å .....                           | 1975    | 2000    | 2100    | 2150   | 2200    | 2250    |
|--|---------|---------|---------|--------|---------|---------|
| N (Zunahme der Häufigkeit der Entladungen) ..... | 4,8 ± 2 | 0,8 ± 2 | 1,8 ± 2 | 17 ± 4 | 3,6 ± 2 | 0,9 ± 1 |
| wirkliche Abweichung .....                       | 2,4     | 1,2     | —       | —      | 1,2     | —       |
| typische Abweichung .....                        | —       | —       | —       | —      | —       | —       |

| Wellenlänge in Å .....                           | 2300   | 2350  | 2400   | 2450    | 2500    | 2600    |
|--|--------|-------|--------|---------|---------|---------|
| N (Zunahme der Häufigkeit der Entladungen) ..... | 15 ± 3 | 4 ± 2 | 18 ± 3 | 2 ± 1,5 | 3 ± 1,5 | 2 ± 1,8 |
| wirkliche Abweichung .....                       | —      | 1,0   | —      | —       | —       | —       |
| typische Abweichung .....                        | —      | —     | —      | —       | —       | —       |

Die mittleren Abweichungen der Schwankung der Zahl der Entladungen des Zählers bei Abwesenheit von Strahlung wurden vorher gemessen und betragen 2,2; nur die Effekte wurden als positiv angenommen, bei denen der Zuwachs ΔN mindestens doppelt so groß war wie die mittlere Abweichung bei Dunkelheit. In zweifelhaften Fällen wurden sehr zahlreiche Versuche durchgeführt; die typische Abweichung, durch die einfache Wahrscheinlichkeit bei gleichen Chancen gegeben, wurde mit der wirklichen Abweichung verglichen.

Die Ergebnisse zeigen deutlich das Auftreten von drei Banden bei den Wellenlängen (in Å):

$$2150 \pm 25 \quad 2300 \pm 35 \quad 2400 \pm 40$$

Die relativen Intensitäten, auf die Bande bei 2150 Å als Einheit bezogen, sind bei Berücksichtigung der Kurve der spektralen Empfindlichkeit der Zelle:

| Å | 2150   | 2300   | 2400    |
|---|--------|--------|---------|
| I | 17 ± 4 | 30 ± 6 | 60 ± 10 |

Schließlich ist auch noch die Existenz einer Emissionsbande bei etwa 1980 Å sehr wahrscheinlich. Leider ist in diesem Gebiet die Empfindlichkeit der Zelle mäßig und die Emission verhältnismäßig schwach, so daß die Zunahme der Entladungszahl kaum mehr als das Doppelte der mittleren Abweichung der spontanen Schwankungen beträgt. Aber das Verhältnis der typischen Abweichung zur wahren Abweichung liegt bei etwa 2,4; daher ist die Existenz dieser Emissionsbande sehr wahrscheinlich.

Natürlich kann unter solchen Umständen ihre Intensität nur grob geschätzt werden; unter Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der Photokathode wäre sie vergleichsweise 32 ± 12 (wie die anderen Werte auf die Intensität der Bande 2150 Å bezogen).

Wenn man das Elektronenspektrum des Moleküls N<sub>3</sub> untersucht, findet man Zustände, die die Wellenlängen der beobachteten Emissionsbanden deuten könnten; hierin liegt eine Bestätigung für die Elektronenanregung, die V. Henri für die Gruppe N=N berechnet hat, und für die Rolle, die diese Erscheinung bei Emissionen im Laufe chemischer Prozesse spielen kann.

Es ist zurzeit schwierig, die Einzelheiten der thermischen Zersetzung der Azide begleitenden Vorgänge genau anzugeben. Die radiochemische Analyse enthüllt zwei

Arten von Zwischenreaktionen, die der Gruppe  $N_3$  zugehören und unabhängig sind von den mit diesem Ion verbundenen Atomen. Diese Individualität der Azide mit Bezug auf das Anion entspricht dem, was über die Kristallstruktur dieser Verbindungen bekannt ist. Die Röntgenuntersuchung der Azide von K, Na, Ag, Pb zeigt in der Tat, daß alle diese Körper eine Ionenstruktur haben; die Gruppe  $N_3$  ist linear:  $N=N=N^{2-}$ . Wenn auch die Hypothese der Elektronenaktivierung noch keine endgültige Bestätigung erfahren hat, scheint sie doch annehmbar, da das hohe Niveau des Radikals in diesen Verbindungen  $N=N$  bekannt ist und die ersten spektralen Ergebnisse erhalten sind.

<sup>29)</sup> Hendricks u. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 47, 2904 [1925]. Moles, J. chem. Soc. London 1931, 2532. M. Bassière, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201, 735 [1935].

## 7. Schlußbetrachtungen.

Die Gesamtheit der dargelegten Tatsachen zeigt das große Interesse, das der radiochemischen Analyse zukommt, sie enthüllt mögliche Zwischenreaktionen; in gewissen Fällen gestattet sie, deren Aktivierungsenergie zu berechnen; sie kann sogar, wenn das Spektrum experimentell zugänglich ist, einen näheren Einblick in die Natur von Reaktionen geben.

Bei dem gegenwärtigen Zustand einer besonders undankbaren und schwierig zu handhabenden Methode ist die kleine Zahl der bisherigen Ergebnisse nicht verwunderlich. Der Fortschritt der Technik der photoelektrischen Zähler wird aber hoffentlich den allgemeineren Gebrauch einer Methode erlauben, die bereits so interessante Ergebnisse geliefert hat. [A. 8.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Physikalische Gesellschaft.

Tagung des Gauvereins Niedersachsen  
am 12. u. 13. Februar 1938 in Braunschweig.

M. Schuler, Göttingen: „Messung der Drehgeschwindigkeit der Erde mit dem Kreisel.“

Die besten terrestrischen Messungen der Drehgeschwindigkeit der Erde (Foucaultscher Pendelversuch) lieferten eine Genauigkeit von etwa 1%. Bei der Messung mittels eines geeignet umkonstruierten Kreiselkompasses gelang es Vortr., die Genauigkeit auf 0,25‰ zu erhöhen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen stimmt der Wert mit den astronomischen Daten überein.

G. Cario, Braunschweig: „Monochromatische Photometrie sehr schwacher Lichtintensitäten.“

Die Untersuchung des Nachthimmelleuchtens bietet das Problem der spektralen Photometrierung extrem schwacher Lichtintensitäten. Zur spektralen Zerlegung sind Filter nicht zweckmäßig, da sie nur in wenigen Fällen gleiche Intensitäten und hinreichende Monochromasie gewährleisten und bei der Untersuchung verschiedener Spektralgebiete jedesmal einen störenden Umbau erfordern. Vom Vortr. wurde deshalb ein Autokollimationsmonochromator entwickelt, der, bei einfachster Konstruktion (im wesentlichen Prisma, Spiegel und Linsen) und bei Photographie mittels eines lichtstarken Mikroskopobjektivs, zeitliche Änderungen bis zu 10 min herunter festzustellen gestattet, dank den hochempfindlichen Filmen, die die photographische Industrie jetzt zu liefern vermag. Die Aufnahmen erfolgen auf einem durch ein Uhrwerk kontinuierlich gedrehten Filmstreifen, auf dem zugleich die Schwärzungsmarken mit aufgenommen werden; als Vergleichslichtquellen dienen Leuchtsubstanzen mit verschiedenem Gehalt an Radiumbromid, die bei den erforderlichen schwachen Intensitäten für die Beobachtungsperiode von 12 Monaten eine völlig ausreichende Konstanz der Lichtintensität zeigen.

O. Maercks, Jena: „Hochfrequente Lichtmodulation mittels Ultraschall und die Entwicklung eines neuartigen Fluorometers.“ (Vorgetragen von W. Hanle, Göttingen.)

Zur hochfrequent periodischen Unterbrechung des Lichtes diente bisher im wesentlichen die Kerr-Zellen-Methode, die eine Reihe von Nachteilen hat, wie Vortr. auseinandersetzte. Von Maercks und Hanle wurde an ihrer Stelle ein anderes Verfahren entwickelt, das sich u. a. durch sehr geringen apparativen Aufwand auszeichnet. Schickt man einen Lichtstrahl durch ein Ultraschallfeld, so treten am Gitter des räumlich periodischen Brechungsindex optische Beugungserscheinungen auf (Debye-Sears-Effekt). Benutzt man nun als Gitter eine stehende Schallwelle, so werden die Beugungserscheinungen zeitlich periodisch unterbrochen, und zwar mit der doppelten Frequenz der Ultraschallquelle (schwingender Quarz).

Zur Messung der Abklingzeiten von Fluoreszenzsubstanzen wurden diese mit dem so erzeugten intermittierenden Licht bestrahlt und das Fluoreszenzlicht mit einem Phasenanalysator untersucht. Und zwar wurde als Analysator eine fortschreitende

Schallwelle benutzt, freilich nach einem ganz anderen Prinzip als oben die stehende Welle: Das intermittierende Licht beleuchtet stroboskopisch die Schallwelle, und bei zeitlicher Differenz des direkten und des Fluoreszenzlichtes sind die entsprechenden stroboskopischen Bilder der Welle gegeneinander verschoben; aus dieser Verschiebung läßt sich direkt die Abklingzeit berechnen. Dies gestattet eine sehr genaue Messung (Fehlergrenzen etwa  $2 \cdot 10^{-10}$  s) auch rasch abklingender fluoreszierender Substanzen. Eine Reihe von so bestimmten Abklingdauern von Fluorescein und anderer Fluoreszenzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration wurde mitgeteilt.

R. S. Hilpert, Braunschweig: „Magnetische Eigenschaften und chemischer Aufbau bei Eisenoxiden und Magnetiten.“

Vortr. legt dar, daß zwischen ferromagnetischen Eigenschaften und chemischem Verhalten der verschiedenen Eisenoxide bzw. ihrer Modifikationen enge Zusammenhänge bestehen. Und zwar treten im chemischen Verhalten Unterschiede auf bei völlig identischen Röntgenbildern, z. B. addiert  $\gamma$ -Magnetit, der nicht über  $600^\circ$  erhitzt wurde, (ferromagnetisch) Chlor zu  $FeOCl \cdot Fe_2O_3$ ; dagegen spaltet er sich zu Eisenchlorid und Eisenoxid, wenn er einmal vorher über  $600^\circ$  erhitzt gewesen ist. Dasselbe Verhalten wie Chlor zeigt der Magnetit, der aus  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  durch Reduktion gewonnen ist, je nachdem, ob das  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  vorher über  $600^\circ$  erhitzt gewesen ist oder nicht. Der Unterschied im chemischen Verhalten erbt sich also über den Reduktionsprozeß hinaus fort. Solche Unterschiede, die sich nicht im Röntgendiagramm nachweisen lassen und dabei vielfach Parallelität mit den magnetischen Eigenschaften zeigen, bedürfen noch einer physikalischen Aufklärung.

In der Aussprache wurde betont (Joos, Hochheimer), daß sehr wohl geringfügige Unterschiede in der Elektronenkonfiguration (Spin-Bahn-Koppelung) vorhanden sein können, die u. U. für das chemische und magnetische Verhalten maßgebend sein können, andererseits aber auf die Gitterkräfte von so geringem Einfluß sind, daß das Röntgenbild des Kristalls keine merklichen Unterschiede zeigt. Eine quantitative Erfassung dieser feinen Wechselwirkungen ist freilich derzeit nicht möglich.

A. Hoffmann, Braunschweig: „Röntgenographische Untersuchung der Umwandlung von Bleititanat.“

Untersuchungen über die Umwandlung des Bleititanatgitters bei höheren Temperaturen und den Gittertypus verwandter Substanzen führen zu dem Schluß, daß der Gittertypus nicht allein durch die Paulingschen Radienverhältnisse<sup>1)</sup> bestimmt wird, sondern daß auch die Polarisierbarkeiten der Gitterbausteine eine entscheidende Rolle spielen.

H. Kopfermann, Kiel: „Negative Dispersion im angeregten Helium.“ (Nach Untersuchungen mit M. Kruse.)

Die Quantentheorie sagt für die Dispersionswirkung von Atomen einen merkwürdigen Effekt voraus. Für eine Linie  $\nu_{ik}$ , die einem Übergang des Atoms vom Zustand  $i$  in den Zustand  $k$  entspricht, ist in der Dispersionsformel  $n-1 = \frac{A_{ik}}{\nu_{ik}} - \nu$  der Faktor  $A_{ik}$  nicht nur von der Zahl  $N_i$  der

<sup>1)</sup> Vgl. L. Pauling, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 67, 377 [1928].