

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.

*А. Рабинович.*

Испускание света при химической реакции, не вызванное нагреванием, называется хемилюминесценцией. Целый ряд химических реакций сопровождается яркими световыми явлениями. Таковы, напр., пламена, появляющиеся при быстром окислении очень многих веществ, при соединении хлора с сурьмой, с водородом и т. д. Однако, появление пламени не аналогично с хемилюминесценцией, так как свет, испускаемый пламенем — явление вторичное, вызванное нагреванием реагирующих веществ или продуктов реакции, большей частью не вполне сгоревших частиц углерода. Здесь мы встречаемся с так называемым тепловым или калорическим излучением.

При тепловом излучении между температурой нагрева и длиной волны наиболее ярких испускаемых лучей существует вполне определенная зависимость, выражаемая законом Вина. Точнее говоря, этот закон, как и все другие точные зависимости, касающиеся теплового излучения, относится не к реальным твердым телам, а к абсолютно черному телу, которое обладает свойством поглощать все падающие на него лучи спектра при любой температуре. Различные реальные тела, с которыми физик встречается в своей лаборатории, в большей или меньшей степени отличаются по своим свойствам от абсолютно черного тела, давая, благодаря этому, количественные отклонения от точных законов, определяющих излучение, но общий характер этих законов, по крайней мере, качественно, сохраняется и для других, реальных тел.

Далее, для теплового или калорического излучения справедлив закон Кирхгофа, согласно которому отношение испускательной способности (количества испускаемых лучей) к поглощательной способности для всех тел одинаково и равно такому же отношению для абсолютно черного тела. Этот закон, неоднократно проверенный теоретическим и опытным путем, имеет основное значение в теоретической физике.

Он может служить, между прочим, критерием для различения чисто теплового (калорического) излучения от всякого другого. При первом он оправдывается, к другим он неприменим. Таким образом, если оказывается, что для данного излучения закон Кирхгофа неприменим,

можно с уверенностью сказать, что мы имеем случай не теплового излучения, а так называемую люминесценцию, т.-е. переход какого-нибудь другого вида энергии в световую, минуя форму тепловой энергии. Так, при триболюминесценции световая энергия образуется из механической, при электро- и катодолюминесценции — из электрической, при фотолюминесценции (фосфоресценции и флюоресценции) — из световой же энергии, но другой длины волны, при хемилюминесценции — из химической энергии. Характерной чертой хемилюминесценции является, таким образом, свечение без нагревания или при нагревании настолько слабом, что само по себе оно неспособно вызвать свечение. Конечно, оба вида свечения могут встречаться и совместно, причем хемилюминесценция будет усиливать свечение, вызванное нагреванием от теплоты реакции.

Впервые хемилюминесценция наблюдалась в 1669 году Брандом (Brand), открывшим фосфор. Если держать это вещество на воздухе (обыкновенно его хранят под водой), из него выдвигается облачко светящихся паров, давшее основание назвать элемент „фосфором“, т.-е. по-гречески „несущий свет“. Причина этого свечения была предметом длительной полемики, пока Шрёттер (B. A. Schrötter) не доказал окончательно в 1852 году, что причиной свечения фосфора является его окисление на воздухе. Впоследствии оказалось, что окисление фосфора при некоторых условиях есть явление периодическое<sup>1)</sup>, т.-е. протекает то с увеличивающейся, то с уменьшающейся скоростью, в зависимости от давления кислорода. Если давление повысить, свечение ослабевает, но затем постепенно усиливается, снова ослабевает и т. д. Это было объяснено<sup>2)</sup> тем, что фосфор дает различные степени окисления, которые могут окисляться дальше с большей или меньшей легкостью, в зависимости от давления кислорода.

Со времени Бранда число примеров хемилюминесценции чрезвычайно возросло. Некоторые реакции сопровождаются выделением значительно большего количества световой энергии, чем окисление фосфора. Большая часть их является реакциями окисления; так, свежие поверхности натрия и калия светятся на воздухе; преимущественно же это замечается на органических веществах. Так, с выделением света окисляются некоторые спирты и многозначные фенолы, нафтолы и т. д. К числу наиболее ярких реакций принадлежит окисление амарина, лофина, гидробензамида, различных альдегидов и их производных<sup>3)</sup>, в особенности же реакция Вёдекинда (соединение хлорпикрина с фенилмагниййодидом) и окисление перекисью водорода смеси пирогаллола с формальдегидом в щелочном растворе (красная люминесценция)<sup>4)</sup>. В последнее время открыты две новые группы люминесцирующих реакций, а именно — окисление магний-органических соединений<sup>5)</sup> и изученных Делепином<sup>6)</sup> серосодержащих органических соединений.

К области хемилюминесценции относится также свечение некоторых организмов: бактерий, ноктилук, светляков и пр. Эти явления подробно описаны в книге Гарвея<sup>7)</sup>.

Одною из первых работ, содержащих научное исследование хемилюминесценции и ее зависимости от характера реакции, концентрации компонентов и внешних условий, была работа Трауца<sup>8)</sup>. Главнейшие результаты ее сводятся к следующему: количество света при химической реакции увеличивается с повышением скорости реакции. Все факторы, повышающие последнюю, усиливают хемилюминесценцию. Таковы концентрация компонентов, скорость смешения, температура (конечно, не достигающая начала, теплового свечения); значительное влияние оказывает порядок смешения компонентов, реакция среды (кислая или щелочная) и „диссоциирующая сила“ ее, т.-е. действие на степень электролитической диссоциации компонентов реакции. Трауц нашел также, что прибавление различных индифферентных в химическом и физическом смысле веществ не влияет на количество и качество выделяемого света.

Спектр хемилюминесценции исследован пока очень мало. Причиной этого является крайняя слабость самого явления, т.-е. малое количество испускаемого света, не позволяющее пользоваться приборами обыкновенной чувствительности. Трауц<sup>8)</sup> произвел ряд качественных наблюдений, причем спектр ему удалось наблюдать лишь субъективно. При наиболее яркой изученной им реакции окисления смеси пирогаллола с формальдегидом спектр оказался сплошным; он простирался от красного до голубого, с максимумом в оранжевой части. Реакция хлора и брома с аммиаком, хлора и брома с ацетиленом, пальмитиновой кислоты, цетилового спирта с кислородом, амарина с бромной водой в щелочном растворе — также дали непрерывные спектры с максимумом в желтой части.

Центнершвер и Петрикальн<sup>9)</sup> впервые изучили спектр хемилюминесценции объективным методом. В качестве объекта они воспользовались классической реакцией окисления фосфора. Они построили особое приспособление, позволявшее фосфору медленно окисляться в течение многих часов. Если не принимать мер к отводу тепла, развивающегося при реакции, то это тепло нагревает фосфор, что ускоряет течение реакции, а это, в свою очередь, усиливает выделение тепла. Реакция таким образом сама собой ускоряется, пока не оканчивается вспышкой, т.-е. быстрым сгоранием всего имеющегося фосфора. Чтобы этому воспрепятствовать, авторы помещали палочки фосфора в рамки из толстого листового свинца, охлаждавшие реагирующий фосфор, благодаря высокой теплопроводности свинца. Эти рамки помещались в большой стеклянный баллон с отводящей трубкой, по которой удалялись продукты реакции, и после экспозиции, продолжавшейся несколько часов, на фотографической пластинке в спектрографе большой

светосилы получались спектры хемилюминесценции паров фосфора. Эти первые снимки дали очень интересные результаты. Спектр получился сплошной в видимой части, а при экспозиции около 100 часов в кварцевом спектрографе получен был снимок и ультрафиолетовой части спектра с отдельными линиями; из них наиболее яркие линии 2474 и 2458 Å. Этот спектр испускания не совпадает со спектрами поглощения фосфора и его соединений в различных растворителях.

Сила хемилюминесценции, т.-е. количество световой энергии выделяющейся при реакции, до последнего времени отмечалась только качественно. Ее трудно измерять благодаря слабости явления. Первое количественное исследование по этому вопросу произвел Гринберг<sup>10)</sup>, сравнивавший продолжительности „экспозиции“, необходимые для одинакового почернения фотографических пластинок, на которые ставились стаканчики с протекавшими в них люминесцирующими реакциями<sup>\*)</sup>.

Что касается теоретических представлений о сущности хемилюминесценции, то в общем все писавшие о ней авторы сходились на том представлении, что часть выделяющейся при химической реакции энергии избегает превращения в теплоту; атомы реагирующих веществ переходят при этом в „возбужденное“ (angeregt) состояние, проявляющееся в свечении. Никто не сомневался, что светятся именно те атомы, которые принимают непосредственное участие в реакции.

В последние годы появился ряд интересных работ, заставляющих усомниться в этом предположении и, наоборот, приписать способность испускать свет тем атомам реагирующих веществ, которые не затронуты непосредственно протекающей реакцией,—атомам продуктов реакции и даже посторонним веществам, примешанным к реагирующей смеси.

Стрэтт<sup>11)</sup> в 1913 году наблюдал, что активированный азот, реагирующий с каким-нибудь веществом, вызывает появление спектральных линий или полос, свойственных другим веществам, присутствующим в том же пространстве. Отсюда он заключил, что эти вещества, способные к испусканию световых лучей, черпают необходимую для этого энергию из запаса, освобождающегося при реакции, хотя сами в ней непосредственного участия не принимают.

Стухтей<sup>12)</sup> в 1914 году показал, что свет, испускаемый при разложении озона, содержит спектральные полосы, характерные для неразложенного озона. И здесь, следовательно, энергия, выделявшаяся

---

\*) На съезде Американского физического Общества, состоявшемся в апреле 1924 г. в Вашингтоне была доложена работа Эллота Адамса (Elliot Q. Adams), определившего долю энергии реакции, выделяющуюся в виде световой энергии. Последнюю он определял фотометрически, общую энергию реакции—из калориметрических данных. Оказалось, что, напр., в случае окисления фосфора „выход“ света составляет крайне ничтожную долю общего количества выделившейся при реакции энергии.

при разложении молекул озона, переносилась на неподвергшиеся еще распаду частицы и переводила их в оптически возбужденное состояние.

Важные наблюдения сделали Габер и Циш<sup>13)</sup>. Они заметили, что свет, испускаемый обыкновенным газовым пламенем, не весь имеет чисто калорическое происхождение. Часть его черпает энергию непосредственно из происходящих в пламени химических реакций, без промежуточного превращения ее в теплоту. Из трех частей газового пламени: внутреннего, наружного конуса и области водяного газа, наиболее ярким является внутренний конус. Между тем, температура его ( $1500^{\circ}$ — $1600^{\circ}$ ) несомненно ниже температуры наружного конуса ( $1800^{\circ}$ ). По роду протекающих в них реакций эти части между собою различны: в наружном конусе вещества, полученные неполным окислением свежего газа во внутреннем конусе, окисляются кислородом воздуха до углекислоты и воды. Это вызвало предположение, что часть света испускаемого относительно холодным внутренним конусом, имеет химическое, а не калорическое происхождение. Особенно ясно это различие в яркости удается показать, если придать отверстию горелки форму длинной и узкой щели и смотреть вдоль нее. Для того, чтобы сделать бледное пламя газа более ярким, в него вводят хлористый натрий и у краев щели пламя обесцвечивают, вводя в него немного хлористого водорода. Если теперь взглянуть вдоль щели, то „внутренний конус“ выделяется на фоне более темной области водяного газа в виде светящегося туннеля. Энергия реакции придает большую яркость не только реагирующим веществам холодного внутреннего конуса, но и примешанным к ним посторонним парам натрия. Для того, чтобы доказать „химическое“ происхождение свечения в подобных случаях, нужно постараться отделить это свечение от теплового и получить его в чистом виде. Для этого авторы стали искать холодного пламени, т.-е. такого, температура которого была бы ниже температуры начала каления. В этом случае испускаемый свет нельзя было бы приписать нагреванию, и полученный спектр был бы чистым спектром химилюминесценции.

Такое пламя удалось осуществить, пропуская азот, почти насыщенный парами натрия, в газообразный хлор, в кислород, в пары брома или йода. Попадая туда, натрий давал маленькое пламя диаметром в 4 мм, высотой в 5—10 мм, спектр которого подвергался исследованию. Азот, разбавлявший пары натрия, прибавлялся для того, чтобы понизить температуру пламени: теплота реакции тратилась на нагревание, (кроме малой массы натрия) большого количества азота, и температура не могла подняться до  $525^{\circ}$ . Несмотря на происходившую реакцию, спектр оказался обыкновенным спектром натрия, из чего авторы заключили, что центрами испускания являлись атомы натрия, не принимавшие непосредственного участия в реакции, но возбуждавшиеся каким-то образом энергией, освобождавшейся при реакции.

Аналогичные опыты были поставлены с парами ртути вместо натрия. Ртуть соединялась с хлором в сулему  $HgCl_2$ . Испускаемый свет, разложенный кварцевым спектрографом Хильгера, давал спектр продукта реакции—сулемы. Итак, в одном случае спектр хемилюминесценции совпадал со спектром одного из реагирующих веществ, в другом—со спектром продукта реакции. Ни разу не было получено отличного от них спектра реакции, точнее, спектра реагирующих молекул, чего можно было бы ожидать, если представить себе, как это делали раньше, механизм хемилюминесценции существенно отличным от механизма излучения накаливаемого твердого тела, нагретого газа или флюоресцирующей жидкости.

Недавно подобные же исследования над реакциями в твердых и жидких системах были произведены Каутским и Цохером<sup>14)</sup>. Эти авторы работали над полученными Каутским<sup>15)</sup> ненасыщенными соединениями кремния, легко переходящими друг в друга при действии света и обнаруживающими в очень яркой форме явления хеми-, трибо-, катодо- и фотолуминесценции (фосфоресценции и флюоресценции). Твердый кальций-силицид  $CaSi_2$  при обработке соляной кислотой в спиртовом растворе дает различные ненасыщенные соединения кремния:

- 1) бесцветный оксидисилин  $Si_2H_2O$ , окисляющийся в
- 2) густо окрашенные (красного цвета) соединения силикала  $(Si_2OH)_X$ , среди которых особенно интересен гидрат окиси силикала  $(Si_2OH)_2OH=Si_2H_2O_2$ . При окислении они переходят в
- 3) бесцветный лейкоп неизвестного состава, в свою очередь, дающий при дальнейшем окислении
- 4) кремнекислоту  $SiO_2$ .

Переход соединений 1-й ступени в соединения 2-й и 2-й в 3-ю сопровождаются очень яркими световыми эффектами, какие до сих пор не наблюдались ни в одном случае хемилюминесценции. Выделяющийся при окислении оксидисилина свет виден даже днем. Неопределенного состава смеси соединений 1-й и 2-й ступени носят название силикон; цвет их изменяется от светло-желтого до красного в зависимости от содержания силикала. Все эти вещества, от оксидисилина до лейкона имеют одинаковую физическую структуру, являясь псевдоморфозами по оксидисилину: они состоят из сростков тончайших пластинок, пронизанных микроскопическими порами. Поэтому они обладают громадной поверхностью, хорошо адсорбируют из растворов, напр., краски и быстро подвергаются химическим изменениям, протекающим на поверхности.

В виду чрезвычайного разнообразия превращений световой энергии, наблюдаемых на этих веществах, они дают целый ряд данных для теоретических соображений о природе хемилюминесценции, флюоресценции и т. п. явлений.

Сухой гидрат окиси силикала или смесь его с небольшим количеством спирта, будучи освещена (при охлаждении) синим или фиолетовым светом, начинает светиться зеленым или желтым светом. Это, очевидно, является флюоресценцией, подчиняющееся правилу Стокса, оправдывающемуся во многих случаях флюоресценции. Оно говорит, что при освещении веществ, обладающих этим свойством, лучами малой длины волны, напр., синими, фиолетовыми или ультрафиолетовыми, они начинают испускать свет большей длины волны.

Интересные соображения о сущности флюоресценции были недавно высказаны Перрэн<sup>16)</sup>. Он предположил, что флюоресценция является следствием хемилюминесценции: свет малой длины волны, обладающий большой энергией каждого кванта, вызывает химическую (фотохимическую) реакцию, протекающую между минимальными количествами веществ. В результате этой реакции, в свою очередь, излучается свет, воспринимаемый нами как флюоресценция, но по существу названный хемилюминесценцией.

Это мнение Перрэна, однако, не подтвердилось. Те факты, на которых он основывал свою гипотезу, были истолкованы иначе. Так, оказалось, что обесцвечивание и разложение раствора эозина в спирту под влиянием света зависит в сильной степени от присутствия кислорода в определенной концентрации<sup>17)</sup>, что прибавление щелочи, не влияющей на флюоресценцию, совершенно изменяет характер продуктов реакции<sup>18)</sup>. Известен также пример, где охлаждение до  $-180^{\circ}$  не ослабляет флюоресценции, очень сильно замедляя течение реакции<sup>18)</sup>.

Наиболее яркий опыт, опровергающий теорию Перрэна, был произведен Каутским и Цохером с гидратом окиси силикала<sup>19)</sup>. При действии света это вещество обесцвечивается, переходя в дальнейшую степень окисления, лейкоп. Таким образом, здесь действительно имеет место та промежуточная фотохимическая реакция, которую Перрэн считает источником хемилюминесценции, обычно принимаемой за флюоресценцию. Если бы взгляд Перрэна был правилен, замедление этой реакции должно было бы ослабить флюоресценцию. Авторы проделали этот опыт, опуская пробирку с препаратом в жидкий воздух. Охлаждение до  $-180^{\circ}$  почти останавливало реакцию и, следовательно, должно было почти уничтожить и флюоресценцию. Однако оказалось, что если осветить синим светом препарат, охлаждаемый жидким воздухом, он начинает чрезвычайно ярко флюоресцировать, несравненно ярче, чем при обыкновенной температуре; таким образом замедление реакции сопровождается не ослаблением, а усилением флюоресценции. Это наблюдение заставило отвергнуть взгляд Перрэна о промежуточной фотохимической реакции, как причине флюоресценции. С другой стороны, оно навело Каутского и Цохера на мысль о том, что источниками хемилюминесценции могут быть те же материальные объекты, которые вызывают флюоресценцию, т.е. атомы

вещества, не принимающие непосредственного участия в химической реакции, а получающие энергию, возбуждающую их свечение, от про-реагировавших частиц. Дальнейшее рассуждение привело их к той мысли, что энергия реакции может передаваться: либо одному из реагирующих веществ, как в данном случае или в опыте Габера и Циша с парами  $Na$ , либо продукту реакции, как в работе тех же авторов с парами ртути, либо, наконец, совершенно посторонним молекулам, не принимающим никакого участия в самой реакции. Они решили осуществить эту искусственную или „синтетическую“ хемилюминесценцию на опыте. Задача представляла собою значительные затруднения, так как реакция должна сопровождаться выделением значительного количества энергии: энергия, выделяемая реагирующей молекулой, должна быть больше кванта выделяемой световой энергии. Кроме того, прибавляемое вещество, на которое должна переходить энергия реакции, должно удовлетворять ряду условий. Так, оно должно само легко приходить в оптически возбужденное состояние (в видимой части спектра); далее, оно должно находиться в очень тесном контакте с веществом, участвующим в реакции для того, чтобы перенос на него энергии реакции был по возможности облегчен.

Первому требованию удовлетворяют некоторые флюоресцирующие краски. Их молекулы, поглощая световую энергию малой длины волны, приходят в оптически возбужденное состояние, проявляющееся в свечении. Эти же вещества обладают и вторым необходимым свойством, легко адсорбируясь из растворов телами, обладающими большой поверхностью. В адсорбированном состоянии они приходят в теснейший контакт с реагирующими веществами, что облегчает перенос на них энергии реакции. При выборе реакции, которая передавала бы свою энергию флюоресцирующим краскам, приходится искать поэтому компонентов с хорошо развитой поверхностью. Это свойство встречается у ненасыщенных соединений кремния, с которыми работали Каутский и Цохер. Для опытов с искусственной хемилюминесценцией они остановились на реакции окисления окси исилина, протекающей почти без всякой хемилюминесценции. До начала реакции оксидисилин помещался в раствор флюоресцирующей краски, которую он энергично адсорбировал из раствора, прокрашиваясь ею по всей массе. Когда к такому окрашенному оксидисилину прибавляли окисляющих веществ, напр., кислого перманганата, он переходил в гидрат окиси силикала, испуская яркое свечение цвета флюоресценции адсорбированной им краски. Можно было бы предположить, что краски влияют на цвет хемилюминесценции только тем, что поглощают проходящие через них лучи „химического“ происхождения. Оказалось, однако, что это предположение неправильно. Цвет люминесценции совпадал не с цветом самой краски в проходящем свете, а именно с цветом флюоресценции. Так, родамин *B* давал яркое красное свечение, красный

родамин *CG* — желтое, кислый эозин (*Echtsäureeosin*) красного цвета — желтозеленое. Авторы считают эти опыты убедительным доказательством того, что энергия, выделяющаяся при реакции окисления, переносилась на посторонние частицы флюоресцирующих красок, оптически возбуждала их и вызывала свечение, свойственное именно данной краске. Известен, правда, один случай, не подходящий под данное ими объяснение, где краска светится цветом, не отвечающим ее обычному спектру флюоресценции: если вместо оксидисилина взять силикон, окисленный перманганатом до такой степени, что сам по себе он больше не флюоресцирует, и прибавить к нему изохинолиновой красной, флюоресцирующей желто-красным (оранжевым) цветом, то реакция вызывает зеленую люминесценцию. Авторы объясняют это тем, что изохинолиновая красная сама по себе окисляется перманганатом и соляной кислотой в желтое вещество, обладающее зеленой флюоресценцией. В присутствии восстанавливающего оксидисилина эта реакция задерживается, если же он весь окислен перманганатом, эта реакция идет свободно, что и проявляется отличной окраской свечения.

На других, более стойких красках эта аномалия не наблюдалась.

Опыты Каутского и Цохера нельзя считать совершенно законченными и решающими. Большая часть их наблюдений носит качественный характер и должна быть подтверждена количественными измерениями. Если их заключения оправдаются, то прежняя теория хемилюминесценции будет изменена в том смысле, что испускание света, приписывавшееся раньше только тем молекулам, которые участвуют в химическом процессе, можно будет приписать и невозбужденным химически молекулам компонентов реакции, не вступившим еще во взаимодействие, частицам продуктов реакции и даже некоторым посторонним веществам, не принимающим в ней участия. Во всех этих случаях предполагается перенос энергии с реагирующих частиц на частицы не затронутые процессом и возбужденные лишь оптически. Если раньше речь шла о хемилюминесцирующих реакциях, то теперь можно будет говорить лишь о хемилюминесцирующих веществах, поглощающих энергию реакции и отдающих ее в форме световой энергии.

Этим представлением будет заполнена глубокая пропасть, существующая между нашими представлениями о механизме хемилюминесценции с одной стороны, и механизмом лучеиспускания твердых тел и газов и флюоресценции, — с другой стороны.

Новый взгляд должен оказать значительное влияние на современные воззрения в области хемилюминесценции и флюоресценции, фотохимических реакций, оптической сенсibilизации и других, пока еще не вполне выясненных явлений.

Вообще, изучение явлений хемилюминесценции едва лишь начато, и дальнейшая работа в этой области несомненно принесет ряд блестящих успехов.

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Joubert. Thèse sur la phosphorescence du phosphore. Paris, 1874.
2. Scharff. Zeits. f. phys. Chem. **62**, 179 (1908).
3. Radziszewski. Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 70 (1877.)
4. Trautz und Schorigin. Zeits. f. wiss. Phot. **3**, 121 (1905).
5. Lifschitz und Kalberer. Zeits. f. phys. Chem. **102**, 393 (1922).
6. Délepine. C. R. **150**, 876 (1910); **154**, 1171 (1912); **174**, 1291 (1922).
7. Harvey. The Nature of Animal Light. Philadelphia & London, 1919.
8. Trautz. Zeits. f. phys. Chem. **53** (1905).
9. Centnerszwer und Petrikaln. Zeits. f. phys. Chem. **80**, 235 (1912).
10. Гринберг. Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. **52**, 151, (1920).
11. Strutt. Proc. Roy. Soc. **A 88**, 547 (1913).
12. Stuchtey. Zeits. f. wiss. Phot. **19**, 161 (1920).
13. Haber und Zisch. Zeits. f. Physik, **9**, 302 (1922).
14. Kautsky und Zocher. Zeits. f. Physik. **9**, 267 (1922).
15. Kautsky. Zeits. unorg. allg. Chem. **117**, 209 (1921).
16. Perrin. Ann. de Phys. (9), **10**, 133 (1918).
- " " " " **11**, 5 (1919).
17. Weigert. Nernstfestschrift (1912), 465.
18. Pringsheim. Zeits. f. Physik, **1**, 176 (1922).
- " Ergebnisse der exakten Naturwissensch. **1**, 335 (1922).
19. (См. 14). Zocher und Kautsky. Die Naturwissenschaften, **11**, 194 (1923).
- Kautsky und Zocher. Zeits. f. Elektrochemie, **29**, 208 (1923).