

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 21ΗΣ ΑΠΡΙΛΙΟΥ 1988

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΕΡΙΚΑ

PHYSIKALISCHE CHEMIE.— **Über eine Lichtreaktion mit oszillierender Intensität**, von *Demetrios Bersis und Athanassia Bersi**, διὰ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Γεωργίου Καραγκούνη.

In der folgenden Publikation soll über eine oszillierende Lichtreaktion bei der Verbrennung des weißen Phosphors berichtet werden, welche von uns vor nunmehr drei Jahrzehnten (1956) beobachtet wurde, die aber in der Zeit ihrer ersten Beobachtung, dem damaligen Stand des Wissens entsprechend, nicht gedeutet werden konnte.

Inzwischen sind oszillierende Reaktionen in einer Reihe von chemischen Kombinationen durch die experimentellen Arbeiten von Belusoff-Zabotinsky¹ sowie in festem Zustand² beobachtet worden, während auf theoretischem Gebiet durch die bahnbrechenden Untersuchungen von Ilya Prigogine, über die dissipativen Strukturen fern vom chemischen Gleichgewicht, in qualitativer Weise, geklärt sind.

Bei der Verbrennung des weißen Phosphors wird, beim Einhalten bestimmter äußerer Bedingungen, Licht emittiert, dessen Spektrum aus einer

* ΔΗΜ. ΒΕΡΗΣ ΚΑΙ ΑΘΑΝΑΣΙΑΣ ΒΕΡΗΣ, *Περί μιᾶς φωτογενοῦς ἀντιδράσεως μετὰ παλλομένην ἔντασιν.*

1. J. Phys. Chem., 1981. 1555-1558 Nature VOL 225, Feb. 7, 1970 J. Phys. Chem. 1981, 85, 2861-2862 The J. of Chem. Phys. VOL 60 Nr. 5, Mar. 1974.

2. P. Dimotakis; Dissipative Structures in Crystalline State Leading to Macroscopic Oscillations: Pract. Acad. Athens 60 553 (1985).

Reihe diskreter Linien und Banden besteht, welche dem PO zugeschrieben werden.

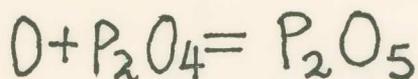
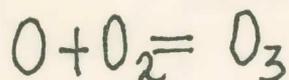
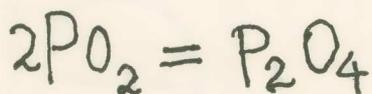
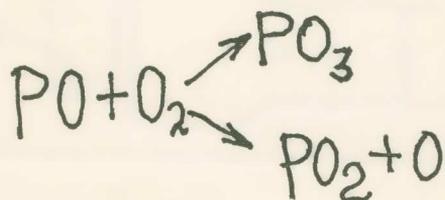
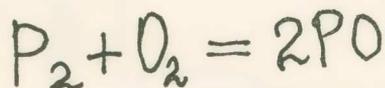
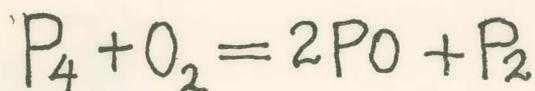


Abb. 1.

Semenoff¹ hat das unten folgende Kettenschema von Reaktionsstufen für den Vorgang der Phosphorverbrennung angegeben, welches jedoch, wie wie aus unserer Untersuchung hervorgeht, nicht allen experimentellen Tatsachen gerecht wird.

In der neuaufgegriffenen Arbeit wurde die in Abbildung 2 ersichtliche Anordnung benutzt. Abbildung 2 zeigt bei P das Reaktionsgefäß mit dem weißen Phosphor, welcher mit verschiedenen Gasen in Berührung kommen kann, die durch die Hähne S₁ und S₂, je nach den gewünsch-

1. Semenoff: Chem. Reviews, 1929, 6, 347 Kinetics of Chain Reactions. Oxford 1935
Rayleigh: Proc. Roy. Soc. 1921, 99, 372.

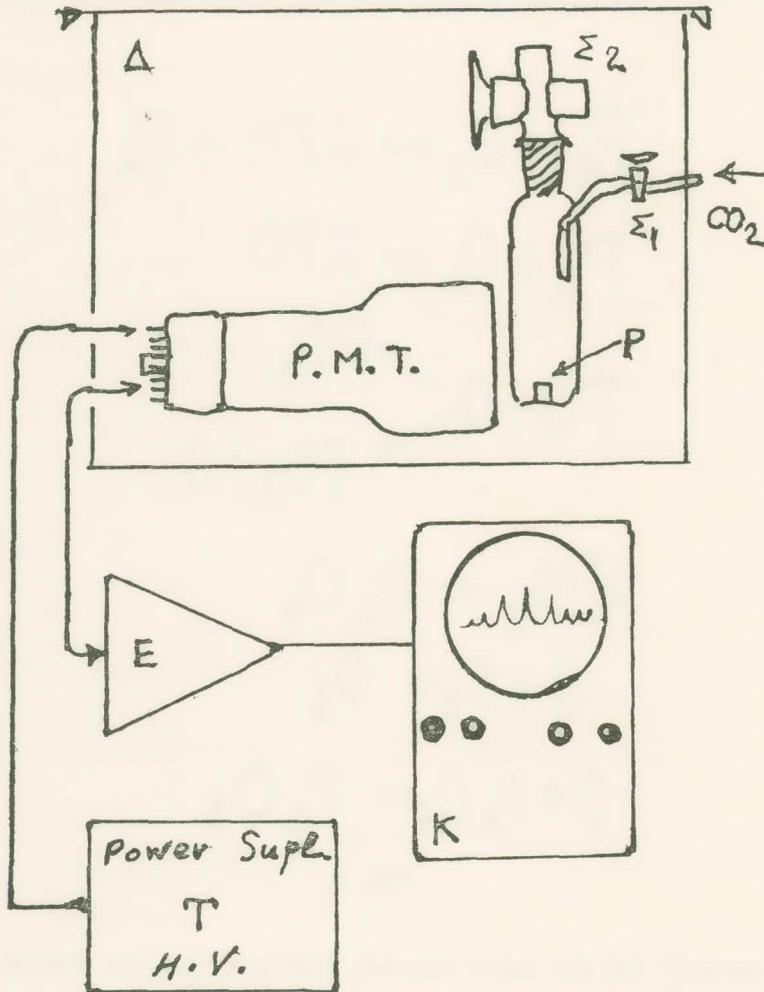


Abb. 2.

ten experimentellen Bedingungen, eingelassen werden. Die bei der Reaktion ausgestrahlten Photonen gelangen in den Photomultiplier (P.M.T.), worin sie zu Elektronen in einem Verhältnis von $1:10^5$, umgesetzt werden. Die entstehenden elektrischen Signale werden dem Verstärker E zugeführt, welcher sie um den Faktor 10^3 vergrößert. Die elektrischen Impulse werden daraufhin im Oszillographen (Palmographen) K sichtbar gemacht und ihr Bild photographisch festgehalten. Die Stromversorgung geschieht durch

T. Die Dauer einer Fegung kann zwischen 10 sec/cm und einer Millisekunde pro cm variiert werden.

Das Ergebnis der Beobachtungen war überraschend. Die Intensität der Lichtemission ist, in den ersten 40 Sekunden von Berginn der Reaktion an, nicht stetig, sondern zeigt einen oszillierenden Verlauf, wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist. Die genaue Beobachtung der erhaltenen Oszillogramme zeigt, daß die Schwingungsfrequenz nicht konstant ist, sondern mit der Zeit zunimmt, Abb. 4 a) und b). Der Photonenfluß, welcher diese Bilder verursacht, entspricht 10^4 bis 10^6 Photonen pro Schwingung.

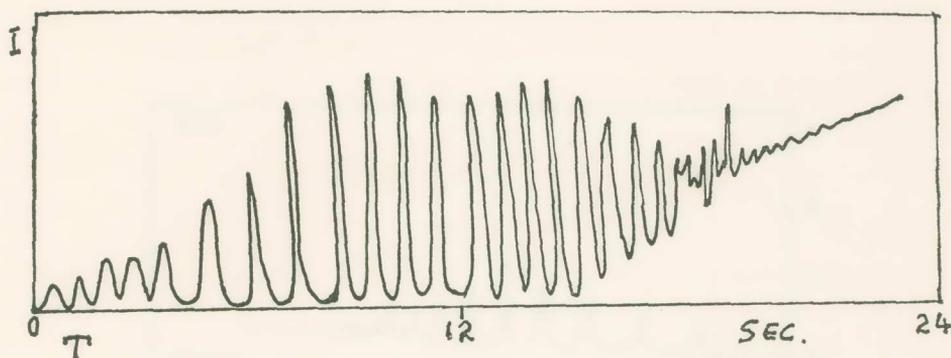


Abb. 3.

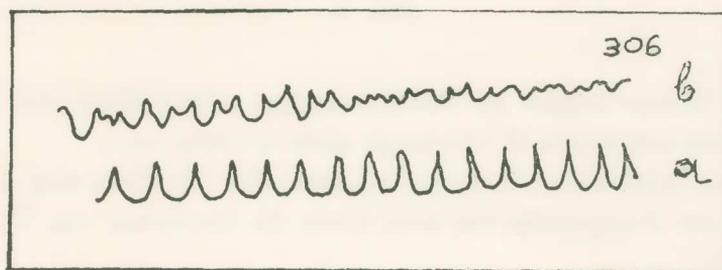


Abb. 4.

Die systematische Untersuchung des geschilderten Phänomens, unter varrierenden experimentellen Belingungen, ergab die folgenden Resultate:

1) Für das Einsetzen einer Photoemission ist die Gegenwart von Wasserspuren notwendig. In trockenem Sauerstoff findet keine Reaktion

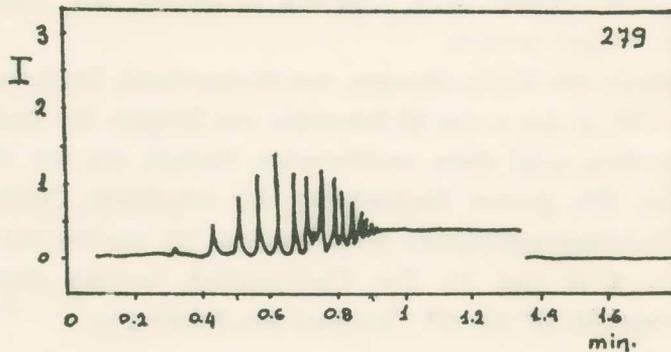


Abb. 5.

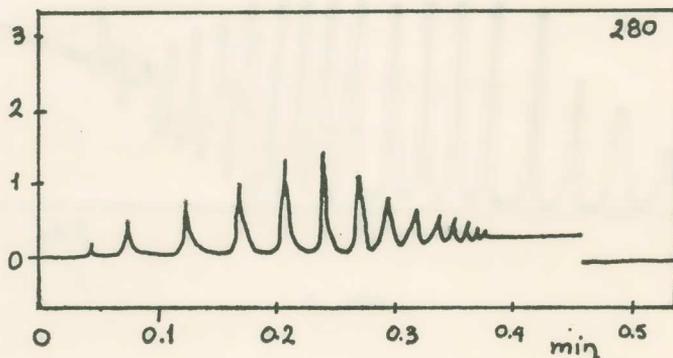


Abb. 6.

statt. Das Wasser scheint am Reaktionszyklus teilzunehmen, was im Reaktionsschema von Semenoff überhaupt nicht erwähnt wird.

2) Das tatsächliche, intermediäre, Auftreten von Ozon wird durch das Auftreten des Ozongeruchs wie auch durch die Oxydation von Terpentinöl bewiesen.

3) Die Intensität der Phosphoreszenz hängt in empfindlicher Weise vom Partialdruck des Sauerstoffes ab.

4) Die Kettenreaktion wird durch Beimengen von Stickstoff abgebrochen, da in seiner Gegenwart die Lichterscheinung aufhört.

5) Eine Zufuhr von CO_2 begünstigt die Lichtintensität unter Erzeugung von Schwingungen.

6) Aus den erhaltenen Oszillogrammen wird entnommen, daß die Phosphoreszenz auch nach Verklingen der zu Beginn beobachteten Oszillationen fortdauert.

7) Die Temperatur spielt in empfindlicher Weise eine Rolle.

Zur Aufstellung eines genauen Reaktionsschemas müßten alle erwähnten Faktoren berücksichtigt werden, was zur Zeit noch aussteht.

Wir möchten auch an diesser Stelle Herrn Professor Karagounis unseren ergebenen Dank für wertvolle Diskussionen aussprechen.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Περί μιᾶς φωτογενοῦς ἀντιδράσεως με παλλομένην ἔντασιν

Ἐπανεξετάσαμεν ἓνα φαινόμενον τὸ ὁποῖον διὰ πρώτην φοράν παρετηρήσαμεν τὸ ἔτος 1956. Τοῦτο συνίσταται εἰς μίαν περιοδικὴν ἀξομείωσιν τῆς ἐντάσεως τῆς κατὰ τὴν βραδεῖαν ὀξύδωσιν τοῦ λευκοῦ φωσφόρου ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας. Πρόκειται περὶ μιᾶς παλλομένης ἀντιδράσεως σύμφωνα με τὴν γενικὴν θεωρίαν τῶν ἐν διασπορᾷ συστημάτων τοῦ Ilya Prigogine. Τῇ βοήθειᾳ συγχρόνων ὀργάνων μεγάλης ἀκριβείας προσδιορίσθαι αἱ φυσικοχημικαὶ συνθήκαι, αἵτινες καταστέλλουν ἢ ἐπαυξάνουν τὸν φωσφορισμὸν αὐτόν.