

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

V.

## Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 1. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Beschäftigt mit der Untersuchung des Einflusses der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums auf eine Reihe von chemischen Reaktionen, erschien es mir wünschenswert, auch über die Wirkung dieser Strahlen auf den Zerfall, beziehungsweise die Bildung von Wasserstoffsperoxyd unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen eine Reihe von Messungen anzustellen. Ist es doch aus den Arbeiten von Thenard, Tammann,<sup>1</sup> Spring<sup>2</sup> u. a. bekannt, daß die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds schon von der Größe und Natur des Reaktionsgefäßes, der Grenzfläche Gas—Flüssigkeit und von spurenhafte Verunreinigungen mit Mangan und anderen Katalysatoren abhängt.

Im Jahre 1904 konnte Fenton<sup>3</sup> zeigen, daß der Zerfall des Wasserstoffsperoxyds durch die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums beschleunigt wird, und zwar sowohl in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen. Er arbeitete bei Lichtabschluß,

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 441.

<sup>2</sup> Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3), 30, 32 (1895); vgl. ferner Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. für physik. Chemie, 31, 258.

<sup>3</sup> Proc. Camb. Philos. Soc., 12, 424 (1904).

jedoch nicht bei konstanter Temperatur und nur mit einem Radiumpräparat — etwa 50 mg Bromid — so daß über die Abhängigkeit der zersetzenden Wirkung von der Radiummenge nichts bekannt war.

Fenton verdünnte Merck'sches Perhydrol auf die gewünschte Konzentration (etwa 0·2 Mole im Liter) und füllte mit dieser Lösung zwei gleiche Flaschen, von denen eine direkt über und nahezu in Berührung mit den erwähnten 50 mg Radiumbromid aufgestellt wurde. Alle 24 Stunden wurden je 5 cm<sup>3</sup> herauspipettiert und mit einer 0·0030 g Kaliumpermanganat im Kubikzentimeter enthaltenden Lösung titriert. Es wird dann nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

berechnet. Dabei bedeuten  $a$  die ursprünglich,  $x$  die nach  $t$  Stunden verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung. Zum Vergleich diene, daß er im paraffinierten Gefäß ein Ansteigen der Konstanten innerhalb 168 Stunden von 0·0013 bis 0·0030 bei dem Versuch mit Radium, ein Ansteigen von 0·0008 bis 0·0016 in der gleichen Zeit bei dem Blindversuch findet. Im nicht paraffinierten Gefäße findet er unregelmäßige Schwankungen in ungefähr der gleichen Zeit um einen Mittelwert von zirka 0·0020 im Versuche mit Radium, während der entsprechende Blindversuch den Mittelwert 0·0010 ergeben würde.

Unter dem Einflusse der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen seiner 50 mg RaBr<sub>2</sub> findet also Fenton sowohl in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen eine Verdopplung der Geschwindigkeitskonstante. Eine erhebliche Verzögerung der Zersetzung durch die Paraffinierung ist übrigens weder bei dem Versuche mit Radium noch bei dem blinden Versuche zu konstatieren.

Auch Kornél v. Kőrösy<sup>1</sup> konnte eine Beschleunigung des Zerfalles von Wasserstoffsuperoxyd durch Radiumstrahlen beobachten, wenn auch die Wirkung entsprechend der Schwäche seines Präparats nicht sehr bedeutend war. Auch er arbeitete nicht bei konstanter Temperatur. Seine Lösungen (5%) be-

<sup>1</sup> Pflüger's Archiv d. Physiol., 137, 123 (1910).

fanden sich in Glasschalen, unmittelbar darüber 15 *mg* Radiumbromid durch Glimmer verschlossen. Die Versuche wurden im Dunkelzimmer ausgeführt. Die Konzentrationen der beiden Lösungen waren nach 4 Tagen 2·9‰ für die bestrahlte, 3·5 für die nicht bestrahlte, nach 5 Tagen 1·4 und 1·7. Daraus lassen sich für Zeit in Stunden und Brigg'sche Logarithmen die nachstehenden monomolekularen Konstanten berechnen:

	Bestrahlt	Nicht bestrahlt
$k \dots\dots\dots$	0·0025	0·0016
	0·0046	0·0039

Die Geschwindigkeitsvermehrung ist also dem schwächeren Präparat entsprechend geringer als bei Fenton. Doch sind die Versuche bei der so verschiedenen Versuchsanordnung nicht gut miteinander vergleichbar.

Im nachstehenden seien die von mir ausgeführten Versuche zunächst angeführt.

## I. Über die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung.

### Versuchsanordnung.

Die kleinen, mit den Radium-Bariumchloridpräparaten gefüllten Glasfläschchen, wie sie vom k. k. Arbeitsministerium geliefert werden, wurden in Eprovetten eingeschmolzen und diese in Pulvergläser von etwa 200 *cm*<sup>3</sup> Inhalt (5·5 *cm* Durchmesser und zirka 8 *cm* Höhe), die mit Wasserstoffsperoxydlösungen — erhalten durch Verdünnen von Merck'schem Perhydrol — gefüllt waren, gestellt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von je 10 *cm*<sup>3</sup> entnommen und mit einer 0·0993-normalen Kaliumpermanganatlösung, deren Titer öfters kontrolliert wurde, titriert. Die Versuche wurden entweder im nicht verdunkelten Zimmer (wo in den nachstehenden Tabellen nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist)<sup>1</sup> im Thermostaten bei 25° ausgeführt oder im Keller (13 bis 15°) in verschlossenen

<sup>1</sup> Ein Kontrollversuch bei 25° im verdunkelten Zimmer ergab kein merklich verschiedenes Resultat von den im Lichte gewonnenen Werten.

Schränken. Daneben wurden stets auch blinde Versuche in gleichen Gefäßen angestellt. Wegen des bereits eingangs erwähnten sehr großen Einflusses von minimalen Verunreinigungen usw. auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds wurden die Präparate öfters vertauscht, auch ließ ich Versuchsanordnungen, in denen sich vorher ein Präparat befunden hatte, öfters blind laufen, während umgekehrt bei Versuchen, die vorher blind gelaufen waren, von Zeit zu Zeit Radiumpräparate eingestellt wurden. Auf diese Weise wurde der Einfluß von etwaigen zufälligen Verunreinigungen und vom jeweiligen Füllungsstand der Gefäße möglichst vermieden.

Es wurden sowohl Versuche in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen ausgeführt. Von einer Paraffinierung der mit den Präparaten gefüllten Eprouvetten wurde, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt wird, abgesehen, zumal die Oberfläche dieser Eprouvetten fünf- bis achtmal kleiner war als die paraffinierte Glaswand des Reaktionsgefäßes. Auch waren, wenigstens in nicht paraffinierten Glasgefäßen, leere, zugeschmolzene Eprouvetten bei Blindversuchen hineingelegt worden, ohne daß man eine Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit hätte wahrnehmen können.

Die nachstehend angeführten Radiumpräparate gelangten bei den von mir ausgeführten Versuchen zur Verwendung.

Präparat Nr.	Gewichte in Milligramm		
	$\text{Ra Cl}_2 + \text{Ba Cl}_2$	Radiummetall nach der $\gamma$ -Strahlenmethode bezogen auf »Kopf«	Ungefäher wirklicher Gehalt an $\text{Ra Cl}_2$
7	840·5	80·2	89
10	1753	20·6	23
12	1720	20·1	22
19	455·6	144	160
18	354	94·9	106

Die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Tabellen ist die gleiche wie bei den eingangs erwähnten Versuchen von Fenton ( $t$  in Stunden).

## A. Nicht paraffinierte Gefäße.

## I. Versuchstemperatur 25°.

Tabelle 1.

 $a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
23.5 <sup>h</sup>	31.5	0.0043	Mit Präparat Nr. 7.
47.1	24.5	0.0045	
70.4	18.2	0.0048	
			Präparat entfernt.
24.1	16.5	0.0018	} blind.
48.3	15.2	0.0016	
			Präparat Nr. 7 wieder eingeführt.
25.3	11.6	0.0046	
			Präparat Nr. 7 entfernt, Nr. 10 eingeführt.
24.0	10.2	0.0023	
46.8	8.9	0.0025	
			Präparat entfernt.
25.0	8.8	0.0002	blind.
			Präparat Nr. 7 eingeführt.
22.2	6.55	0.0058	
48.2	4.40	0.0062	
70.0	2.80	0.0071	
120	1.25	0.0071	
215	0.3	0.0068	
311	0.15	0.0057	
386	0.05 <sup>1</sup>	0.0058	

<sup>1</sup> Verbrauch für  $30 \text{ cm}^3$  Lösung  $0.15 \text{ cm}^3$  der erwähnten Permanganatlösung, entsprechend einem Gehalte von  $0.0084 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

Tabelle 2.

 $a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
23.5	36.2	0.0017	} blind. Präparat Nr. 7 eingeführt.
47.1	32.8	0.0018	
70.4	30.0	0.0017	
24.1	22.35	0.0053	} blind. Präparat entfernt.
48.3	16.1	0.0056	
25.3	14.2	0.0022	} blind. Präparat Nr. 10 eingeführt.
49.4	12.05	0.0025	
22.8	9.9	0.0037	} blind. Präparat entfernt.
48.0	8.2	0.0035	
24.0	7.55	0.0015	} blind.
48	6.50	0.0021	
70	5.80	0.0021	
120	4.05	0.0026	
215	2.0	0.0029	
311	0.85	0.0032	

Tabelle 3.

 $a = 39.45$ , entsprechend  $6.66 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter. Der Versuch wird in einem etwa halb vollen Literkolben ausgeführt.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
46.0	35.8	0.00092	} blind.
46.5	35.7	0.00093	
69.9	33.8	0.00096	
93.1	32.25	0.00094	
116.6	30.8	0.00092	
141.8	29.4	0.00090	
215.4	25.7	0.00086	
287	22.8	0.00083	
358	19.1	0.00088	

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	Anmerkung
48·6	16·1	0·00153	Präparat Nr. 12 eingeführt.
71·8	14·8	0·00154	
96·5	13·55	0·00155	
168	10·5	0·00155	
216·5	8·4	0·00165	
264	7·1	0·00163	
289	6·3	0·00167	Präparat Nr. 12 entfernt, Nr. 19 eingeführt.
25	5·45	0·00252	
48	4·9	0·00227	
101·5	3·65	0·00234	
143·4	2·85	0·00240	Präparat entfernt. } blind.
71·8	2·55	0·00067	
145	2·25	0·00071	

## II. Versuchstemperatur 13 bis 15°.¹

Tabelle 4.

 $a = 40·00$ , entsprechend 6·76 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Liter.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	Anmerkung
22·9	39·65	0·00017	} blind. 14° Präparat Nr. 12 eingeführt.
143	39·0	0·00008	
190	38·0	0·00012	
26·2	35·8	0·00099	14°
49·5	33·6	0·00108	
74·2	31·15	0·00116	Präparat entfernt.
22·0	30·5	0·00042	
48·1	29·95	0·00035	} blind.
95·0	28·8	0·00036	
214·0	24·6	0·00048	

¹ Die drei Versuchsreihen der Tabellen 4, 5, 6 wurden gleichzeitig ausgeführt.

Tabelle 5.

 $a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
22.9	38.00	0.00086	Mit Präparat Nr. 10. } 12°
48.0	36.15	0.00086	
71.6	34.45	0.00087	
119.5	30.9	0.00092	
46.5	26.2	0.00154	14° Präparat Nr. 12 dazugegeben.
26.4	22.35	0.0026	Präparate Nr. 10 und 12 entfernt, Nr. 7 eingeführt.
49.5	18.75	0.0030	
23.6	18.4	0.00030	Präparat entfernt. blind.
23.3	17.2	0.0013	Präparat Nr. 10 eingeführt. } 14 bis 16°
49	15.45	0.0015	
119.5	12.4	0.0014	
239	6.8	0.0018	
287	5.55	0.0018	
335	4.60	0.0018	
408	3.50	0.0018	
270	2.30	0.00068	Präparat entfernt. 16° blind.

Tabelle 6.

 $a = 39.75$ , entsprechend  $6.71 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
22.9	39.55	0.000100	} zirka 12° } blind.
48.0	39.3	0.000104	
71.6	39.2	0.000085	
119.5	39.0	0.000070	
192.4	38.2	0.000090	
215.5	37.85	0.000099	} zirka 14° }
23.6	33.05	0.0025	Präparat Nr. 7 eingeführt.
23.2	32.7	0.00020	Präparat entfernt. } blind.
49	32.25	0.00022	
120	31.3	0.00020	
239	28.8	0.00025	
287	27.7	0.00027	
335	26.3	0.00030	
408	25.15	0.00029	



**B. Paraffinierte Gefäße.**

Versuchstemperatur 25°.

Tabelle 7.

 $a = 39 \cdot 05 \text{ cm}^3$ , entsprechend  $6 \cdot 60 \text{ g H}_2\text{O}_2$ .

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
20·8	31·4	0·0046	Präparat Nr. 7 eingeführt.
52·4	21·9	0·0048	
71·7	17·4	0·0049	
113·2	12·9	0·0043	
71·2	10·4	0·0013	Präparat entfernt. blind.
72·7	7·85	0·0017	Präparat Nr. 10 eingeführt.
96·2	7·60	0·0014	
118	7·25	0·0013	

Tabelle 8.

 $a = 39 \cdot 05 \text{ cm}^3$ , entsprechend  $6 \cdot 60 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
20·8	38·3	0·00041	blind.

Tabelle 9.

 $a = 39 \cdot 05 \text{ cm}^3$ , entsprechend  $6 \cdot 60 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
21	35·85	0·0018	Mit Präparat Nr. 10.
52·4	31·2	0·0019	
71·6	28·05	0·0020	
113·2	23·8	0·0019	

Tabelle 10.

$a = 19.2 \text{ cm}^2$ , entsprechend  $3.24 \text{ g H}_2\text{O}_2$  im Liter.

$t$	$a-x$	$k$	Anmerkung
19.1	18.4	0.00086	} blind.
41.0	18.0	0.00068	
113.0	17.4	0.00038	
185.8	17.0	0.00029	

Betrachten wir zunächst die Versuche bei  $25^\circ$ , so finden wir den Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit bei paraffinierten und nicht paraffinierten Gefäßen bei den blinden Versuchen nicht unbedeutend, bei den unter dem Einflusse der Radiumstrahlen angestellten Versuchen dagegen nicht merklich. Was nun den Einfluß der Stärke des Radiumpräparats auf die Zersetzungsgeschwindigkeit anbelangt, so ergibt sich für  $89 \text{ mg Ra}$  nach Tabelle 1 und 2 anfangs ein Ansteigen der Konstanten von zirka  $0.0017$  auf  $0.0045$ , also um  $0.0028$ , beziehungsweise von  $0.0020$  auf  $0.0054$ , also um  $0.0034$ , während am Schluß der Versuche aus den gleichen Tabellen sich eine Zunahme von etwa  $0.0024$  auf  $0.0064$ , also um  $0.0040$  ergibt. Im Mittel beträgt demnach die Zunahme der Konstanten  $0.0034$ . Die Konstante ist etwa  $2.6$ mal höher als beim blinden Versuche.

Für das Präparat Nr. 10 ( $23 \text{ mg RaCl}_2$ ) finden wir ein Anwachsen der Konstanten von  $0.0016$  auf  $0.0024$  (Tabelle 1), also um  $0.0008$ , beziehungsweise von  $0.0024$  auf  $0.0036$  (Tabelle 2), also um  $0.0012$ , im Mittel also um etwa  $0.0010$  oder auf das  $1.5$ fache. Die Wirkung der Präparate ist somit hier angenähert der Stärke der Präparate proportional: Das  $3.9$ mal stärkere Präparat bewirkt eine  $3.4$ mal stärkere Zunahme der Konstanten. Bei der Versuchsreihe der Tabelle 3, die mit den eben erwähnten wegen der Verschiedenheit des Reaktionsgefäßes nicht direkt vergleichbar ist, wird die Konstante durch  $22 \text{ mg RaCl}_2$  von  $0.0009$  auf  $0.0016$ , also um  $0.0007$ , oder auf das  $1.8$ fache, durch  $106 \text{ mg RaCl}_2$  von etwa

0·0007 auf 0·0024, also um 0·0017 oder auf das 3·5fache erhöht. Das 4·8mal stärkere Präparat übt also nur eine 2·5mal stärkere Wirkung.

Bei den in paraffinierten Gefäßen ausgeführten Versuchen steigt die Konstante von etwa 0·0004 auf 0·0019, also um 0·0015 oder auf das Fünffache mit 23 *mg* RaCl<sub>2</sub>, während 89 *mg* RaCl<sub>2</sub> eine Erhöhung auf 0·0047, also um 0·0043 oder auf fast das Zwölfache bewirken.

Es würde also das viermal stärkere Präparat eine etwa dreimal größere Wirkung ausüben. Allerdings sind hier die Zahlen, namentlich bei den blinden Versuchen, stark schwankend. Zieht man z. B. nur Tabelle 7 in Betracht, so würde sich für 89 *mg* RaCl<sub>2</sub> eine Erhöhung von 0·0013 auf 0·0047, also um 0·0034 (ähnlich wie bei den Versuchen in nicht paraffinieren Gefäßen) ergeben, demnach ein Ansteigen der *k*-Werte auf das 3·6fache, während bei 23 *mg* RaCl<sub>2</sub> nur ein Ansteigen auf höchstens 0·0017, also um 0·0004 oder auf das 1·3fache sich zeigen würde. Das nur viermal stärkere Präparat hätte demnach eine mehr als achtfache Wirkung.

Bei der Betrachtung der bei 13 bis 15° im Dunkeln erhaltenen Versuche fällt zunächst die sehr viel größere relative Wirkung der Radiumstrahlung auf.

Es wird bei dem Versuche der Tabelle 4 durch 22 *mg* RaCl<sub>2</sub> die Konstante von 0·00012 auf 0·0011, demnach um 0·001 oder auf das Neunfache erhöht. Bei Tabelle 5 unter dem Einfluß von 23 *mg* RaCl<sub>2</sub> von 0·0001 (Tabelle 6) auf 0·0009, also um 0·0008, oder ebenfalls auf das Neunfache, beziehungsweise von 0·0003 auf etwa 0·0013 bis 0·0015 oder um 0·001, also ungefähr auf das Fünffache.

Die Präparate Nr. 10 und 12 zusammen (45 *mg* RaCl<sub>2</sub>) bewirken eine Erhöhung von 0·0001 auf 0·0015, also um 0·0014, demnach auf das 15fache (Tabelle 5). Präparat Nr. 7 (89 *mg* RaCl<sub>2</sub>) erhöht die Konstante von etwa 0·0001 auf 0·0025 (Tabelle 6), also um 0·0024 oder auf das 25fache, während nach Tabelle 5 die gleiche Radiummenge eine Erhöhung von 0·0001, beziehungsweise 0·0003 auf 0·0028, demnach um 0·0027, beziehungsweise 0·0025 bewirkt. Die drei Radiummengen, die sich angenähert wie 1:2:4 verhalten,

rufen daher Erhöhungen der Konstanten des Wasserstoffsuperoxydzerfalles hervor, die angenähert im Verhältnis 1:1·4:2·5 stehen.

Eine sehr auffallende Erscheinung zeigt sich ferner bei diesen Versuchen. Es macht nämlich den Eindruck, als ob hier eine Nachwirkung der Strahlen stattfände, da die Reaktionsgeschwindigkeit, nachdem Präparate längere Zeit im Reaktionsgefäße gelegen hatten und wieder entfernt worden waren, wesentlich größer gefunden wurde als anfangs. So steigt die Konstante nach Tabelle 4, nachdem 22 mg  $\text{RaCl}_2$  durch 74 Stunden im Gefäß gelegen waren, von 0·00012 auf 0·0004, also etwa auf das Dreifache, bei der Versuchsreihe der Tabelle 6, nachdem 89 mg  $\text{RaCl}_2$  durch 23·6 Stunden eingewirkt hatten, von 0·0001 auf etwa den doppelten Betrag, bei der Versuchsreihe der Tabelle 5, die gleich mit Radiumpräparat begonnen worden war, ergibt der blinde Versuch 0·0003 und schließlich sogar 0·0007. Bei den Versuchen bei 25° tritt allerdings diese Wirkung zurück. Eine Erklärung für die Nachwirkung dürfte vielleicht in der Einwirkung der Radiumstrahlen auf das Glas des Reaktionsgefäßes zu finden sein. Sind doch nach den Untersuchungen von Bredig u. a. schon spurenweise Verunreinigungen, so z. B. 1 Mol  $\text{MnO}_2$  in  $10^7$  l, imstande, eine sehr starke Beschleunigung des Superoxydzerfalles hervorzurufen.

Die beiden nachstehend angeführten Versuchsreihen zeigen, daß jedenfalls hier schon die Veränderung der Glaswand selbst und nicht bloß die unter dem Einflusse der Strahlung in Lösung gehenden, katalytisch wirkenden Bestandteile eine Rolle spielen. Es wurde nämlich der Verlauf des spontanen Zerfalles des Wasserstoffsuperoxyds einmal in dem gründlich gereinigten Reaktionsgefäße (Nr. 1) vom Versuch der Tabelle 7 und ferner in einem neuen Gefäße (Nr. 2) bei zirka 16° verfolgt.

Es ergibt sich also im alten Gefäß eine wesentlich höhere Geschwindigkeit als im neuen. Der im letzteren gefundene Wert stimmt zumal, wenn man die etwas höhere Versuchstemperatur berücksichtigt, angenähert mit den in den anderen Gefäßen, in denen noch kein Präparat gelegen war, überein.

Das Ansteigen der Konstanten bei den meisten Versuchen dürfte, allerdings in weitaus geringerem Maße, noch einen

anderen Grund haben. Denn es scheint, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Gefäßen, die nur etwa  $\frac{1}{4}$  voll sind, rascher vor sich geht als in vollen. So wurde in einem Versuche, der parallel mit Nr. 2 lief, wo das Reaktionsgefäß aber nur zu  $\frac{1}{4}$  gefüllt war,  $k$  zu 0·00028, 0·00040, 0·00045, im Mittel 0·00038 gefunden. Da nun, wie erwähnt, den Reaktionsgefäßen je 10  $cm^3$  von Zeit zu Zeit entnommen wurden, kann auch aus diesem Grunde die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich zunehmen.

## Nr. 1.

Altes Reaktionsgefäß,<sup>1</sup>  $a = 38\cdot4$ .

$t$	$a-x$	$k$	Versuchstemperatur
Zuletzt mit früherer Lösung gefunden		0·00068	
40·4	36·8	0·00046	zirka 16°
87·2	34·6	0·00052	» 16·5°
160·4	31·0	0·00058	» 16·5°
47·9	28	0·00076	» 17° im Lichte

## Nr. 2.

Neues Reaktionsgefäß,  $a = 38\cdot4$ .

$t$	$a-x$	$k$	Versuchstemperatur
41	38·0	0·00011	zirka 16°
87·5	37·4	0·00016	» 16·5°
28·2	36·7	0·00029	zirka 16·5° im Lichte
72·6	35·7	0·00028	» 17° » »

Auffallend ist ferner der sehr geringe Temperaturkoeffizient der Radiumwirkung im Gegensatze zu dem sehr großen Temperatureinfluß bei den blinden Versuchen.

Man findet nämlich:

Milligramm $RaCl_2$	Erhöhung der $k$ -Werte		Temperaturkoeffizient
	13 bis 15°	25°	
89	0·0024—0·0027	0·0034	1·3
22—23 <sup>2</sup>	0·0009	0·0010	1·1

<sup>1</sup> Das Gefäß war nur ganz wenig gebräunt.

<sup>2</sup> Fenton findet mit 50  $mg$  Bromid bei Zimmertemperatur im Dunkeln 0·001 etwa.

Im Mittel ergibt sich also eine Erhöhung des Einflusses auf die  $k$ -Werte um etwa 1·2, also der für photochemische Reaktionen normale Temperaturkoeffizient.

Sehr groß ist, wie bereits erwähnt, der Temperaturkoeffizient bei der spontanen Zersetzung. Es wird bei 25° eine bis zu 20mal größere Reaktionsgeschwindigkeit als bei 13 bis 15° beobachtet. Allerdings dürfte hier auch die Lichtwirkung eine Rolle spielen, wie Versuch Nr. 2 zu zeigen scheint. Auch wurde in einem Parallelversuch zu Nr. 2, aber im Lichte, bei zirka 16 bis 17°  $k = 0\cdot0008$  im nicht paraffinierten und  $k = 0\cdot0005$  im paraffinierten Glasgefäße gefunden. Auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch kolloidales Platin hat Licht nach den Bredig'schen Angaben allerdings keine Wirkung. Aus seinen (im Lichte) ausgeführten blinden Versuchen habe ich die nachstehenden Zahlen berechnet.

Temperatur	$k$ für Zeit in Stunden und Brigg'sche Logarithmen	Äußerste Werte der $k$
25°	0·0010	0·0005—0·0016
45	0·008	0·0042—0·0094
65	0·06	0·0047—0·0078
85	0·24	0·18 —0·26

Daraus würde sich also durch eine Temperaturerhöhung von 13 bis 15° auf 25° nur eine Erhöhung der Konstanten auf das Drei- bis Vierfache erwarten lassen.

## II. Über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung.

Bereits Kernbaum<sup>1</sup> hat die Beobachtung gemacht, daß sich unter dem Einflusse von durchdringender Radiumstrahlung Wasserstoffsuperoxyd bildet. Daß dieser Betrag jedenfalls nicht groß sein konnte, zeigte der Versuch der Tabelle 1 (nicht paraffinierte Gefäße), wo unter dem Einflusse von 89mg Radium-

<sup>1</sup> Le Radium, 1910, 242.

chlorid die Wasserstoffsuperoxydmenge von ursprünglich 6·7 g auf 0·008 g im Liter gesunken war.

Doch wollte ich auch Versuche über die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds direkt anstellen. Zu diesem Behufe wurde das gewöhnliche destillierte Wasser zuerst mit Kaliumpermanganat, dann nochmals destilliert, immer mit Benützung von Zinnkühlern. Mit diesem Wasser wurden die eingangs erwähnten Reaktionsgefäße gefüllt, die Präparate Nr. 7 und 19 hineingelegt (175 mg Radiummetall auf Kopf bezogen) und so viel Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung 0·0008normal war. Nach 46 Stunden verbrauchten die 180 cm<sup>3</sup> Lösung 0·1 cm<sup>3</sup> 0·1normaler Kaliumpermanganatlösung, entsprechend einer Bildung von 0·00017 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Bei einem zweiten Versuche wurden die Präparate Nr. 18 und 19 zusammen (239 mg Radiummetall) verwendet, nach 48·5 Stunden betrug der Verbrauch für gleichfalls 180 cm<sup>3</sup> 0·3 cm<sup>3</sup> 0·02normale Permanganatlösung, entsprechend 0·0001 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, und bei einem dritten Versuche, bei dem ebenfalls die Präparate Nr. 18 und 19 verwendet wurden, betrug der Verbrauch 0·4 cm<sup>3</sup> der 0·02normalen Permanganatlösung, entsprechend 0·00013 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dieser und der Versuch Nr. 2 wurden in neutralen Lösungen ausgeführt. Der Versuch Nr. 2 wurde im Dunkelzimmer, die beiden anderen wurden im Lichte ausgeführt. Da die Bildungswärme des Wasserstoffsuperoxyds 23.000 Kalorien pro Grammmolekül beträgt, würde bei Versuch Nr. 1 nur  $\frac{1}{8000}$  der vom Radium ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung) ausgestrahlten Energie chemisch ausgenützt worden sein und nimmt man mit M. Curie an, daß ähnlich wie bei den Versuchen von Kernbaum nur 1%, entsprechend der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung überhaupt verfügbar ist, so würde die Ausbeute davon  $\frac{1}{80}$  betragen, während M. Curie durch eine analoge Rechnung für die Versuche von Kernbaum  $\frac{1}{100}$  von diesem verfügbaren Prozente findet. Bei den Versuchen Nr. 2 und 3 wäre die Ausbeute ungefähr ebenso groß wie die bei den Kernbaum'schen Versuchen.

Diese Überschlagsrechnung hat naturgemäß nur qualitative Bedeutung, da die Absorption der Strahlung hier nicht genau bekannt ist, auch nicht welcher Bruchteil der verfügbaren

Strahlung im Reaktionsraum absorbiert wird und in welchem Betrage demnach durch Vergrößerung des Reaktionsraumes die Ausbeute verbessert werden würde.

### Zusammenfassung.

Es wird der Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsperoxyd bei 25° sowohl in paraffinierten als auch in nicht paraffinierten Gefäßen und bei 13 bis 15° in nicht paraffinierten Glasgefäßen gemessen und die Geschwindigkeit der Reaktion als wenigstens angenähert nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechenbar gefunden.

Es wird gezeigt, daß der Einfluß mit wachsender Stärke des Präparats wächst, jedoch langsamer als die Stärke.

Es wird zumal bei den Versuchen bei 13 bis 15° eine eigentümliche Nachwirkung der Bestrahlung beobachtet und wenigstens zum Teil auf Veränderung der Wände des Reaktionsgefäßes durch die Bestrahlung zurückgeführt.

Der Temperaturkoeffizient des Strahleneinflusses wird ähnlich wie bei photochemischen Reaktionen zu etwa 1.2 gefunden.

Es kann die Angabe von Kernbaum, daß unter dem Einflusse der durchdringenden Strahlung auch Wasserstoffsperoxydbildung stattfindet, bestätigt werden.

Von der Gesamtenergie der Radiummenge wird dazu etwa  $\frac{1}{8000}$  von der verfügbaren Energie etwa  $\frac{1}{80}$  ausgenützt.

---