

Mitteilungen aus dem Institute für Radium- forschung.

XXI.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 3. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige anorganische Verbindungen

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Versuchsordnung.

Die Versuchsordnung bei den nachstehend besprochenen Versuchen war die in meinen früheren Mitteilungen über die Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlen beschriebene.

Es gelangen dabei die folgenden Präparate zur Verwendung.

Präparat Nr.	Anion	Gewichte in Milligramm		
		Radium-Barium- salz	nach der γ -Strahlenmethode bezogen auf den Wiener internationalen Standard ¹	
			Radiummetall	Radiumsalz
2	CO ₃	90·0	57·1	72·3
6	CO ₃	887·5	76·8	97·2
7	CO ₃	840·5	72·1	91·2
18	CO ₃	248·5	68·4	86·6
20	Cl	228	67·8	89·0
»Kopf«	Cl	118·7	80·5	105·8

¹ Da in den früheren Mitteilungen die Radiumgehaltsangaben, wie auch dort erwähnt, durchaus auf »Kopf« bezogen sind, müssen sie zum Vergleiche mit den hier gegebenen mit dem Faktor 0·892 multipliziert werden.

I. Der Einfluß auf Ferrisulfatlösungen.

W. H. Ross¹ hat gefunden, daß ultraviolette Strahlen imstande sind, Ferrisalze zu reduzieren, und zwar wird diese Wirkung durch die Gegenwart organischer Verbindungen, wie Rohrzucker, stark erhöht. Es war nun naheliegend zu untersuchen, ob auch die durchdringenden Radiumstrahlen eine ähnliche Reduktion hervorzurufen imstande seien. Es wurden zu diesem Zwecke je 180 cm^3 Ferrisulfatlösung mit und ohne Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und von Rohrzucker in die bereits beschriebenen Pulvergläser gefüllt, von denen immer je eines mit dem in einer Eprouvette eingeschmolzenen Radiumpräparate beschickt wurde. Von Zeit zu Zeit wurden 25 bis 50 cm^3 Lösung herauspipettiert, zu 60 bis 70 cm^3 zirka achtprozentiger Schwefelsäure gegossen, die durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen einer ganz verdünnten Kaliumpermanganatlösung eben schwach rosa gefärbt waren, und mit 0·00985 normaler Kaliumpermanganatlösung titriert. Unter » cm^3 « ist in den nachstehenden Tabellen der Verbrauch an letzterer für 50 cm^3 Lösung angegeben. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die mit dem Radiumpräparate beschickten Pulvergläser befanden sich in einer großen Bleikassette, die Pulvergläser mit den Lösungen für den Blindversuch dagegen in einem etwa 8 m davon entfernten Schranke. Der Lichteinfluß war somit, außer während der zur Ausführung der Titrationsen erforderlichen Zeit, ausgeschlossen.

In den Tabellen ist ferner unter z die Zeit in Stunden, unter T die vor Ausführung der betreffenden Bestimmung gemessene Temperatur angegeben.

Es findet in der Tat in Ferrisulfatlösungen unter dem Einflusse von Radiumstrahlen Reduktion, beziehungsweise Verstärkung der sonst vor sich gehenden Reduktion statt und ganz analog wie bei der Einwirkung des ultravioletten Lichtes beschleunigt Rohrzucker diese Reaktion sehr stark. Auch macht es den Eindruck, als würde mit wachsender Zeit die Reduktionsgeschwindigkeit wachsen.

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 28, 786.

Tabelle I.

0·5 Mole $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pro Liter.

Vers. Nr.	z	T	Präparat »Kopf« cm^3	Präparat Nr. 6 cm^3	Blindversuch cm^3
	0	15°	0·2	0·2	0·2
1	27	15	0·25	—	0·2
2	49	15	0·30	0·30	0·25

Tabelle II.

0·5 Mole $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, dazu noch 0·25 Äquivalente H_2SO_4 pro Liter.

Vers. Nr.	z	T	Präparat »Kopf«		Blindversuch	
			Verbrauch cm^3	Mittel für 50 cm^3 cm^3	Verbrauch cm^3	Mittel für 50 cm^3 cm^3
1	24	14·8°	{ 0·30 0·25 }	0·28	0·17	0·17
2	72	14·2°	{ 0·35 ¹ 0·40 ¹ 0·65 }	0·72	{ 0·15 ¹ 0·20 ¹ 0·15 ¹ 0·35 }	0·34

Tabelle III.

0·5 Mole $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und 1·0 Äquivalente H_2SO_4 pro Liter.

Vers. Nr.	z	T	Präparat »Kopf«		Blindversuch	
			Verbrauch cm^3	Mittel für 50 cm^3 cm^3	Verbrauch cm^3	Mittel für 50 cm^3 cm^3
1	118	14°	{ 0·25 0·35 }	0·30	{ 0·22 0·24 0·30 }	0·25

¹ Für 25 cm^3 Lösung

Tabelle IV.

0·25 Mole $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und 0·5 Äquivalente H_2SO_4 pro Liter.

Vers. Nr.	z	Präparat »Kopf«		Blindversuch	
		cm^3	$\frac{\text{mm}^3}{z}$ ¹	cm^3	$\frac{\text{mm}^3}{z}$ ¹
	0	0·25		0·25	
1	120	0·35	1	0·25	—
2	288	0·8	2	0·35	0·4
3	455	1·1	2	0·6	0·8

Tabelle V.

0·0375 Mole $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und 200 g Rohrzucker pro Liter.

Vers. Nr.	z	Präparat Nr. 6		Blindversuch		Differenz	
		cm^3	$\frac{\text{mm}^3}{z}$ ¹	cm^3	$\frac{\text{mm}^3}{z}$	cm^3	$\frac{\text{mm}^3}{z}$
	0	0·2		0·2		—	—
1	24	0·45	10	0·25		0·20	8
2	118	2 Min. ² 1·65	12	0·85	5·5	0·8	7
		3 » 1·75		0·95			
		9 » 1·95		1·05			
		15 » 2·10		1·20			
3	264	21 » 2·25		1·30			
		2 » 4·20	15	1·90	7	2·3	8
4	430	6 » 4·45		2·10			
		3 » 15·9	36	9·9	22	6·0	14
		7 » 16·5		10·3			
		20 » 17·4		11·45			

¹ Abzüglich des Verbrauches für $z = 0$.

² Zeit vom Moment der Probenahme.

Für den Fall, daß in der Radiumstrahlung hier neben Ferrosulfat auch Wasserstoffsperoxyd entstehen sollte, würde wegen der Reaktion des letzteren mit dem ersteren die primäre Reduktion des Ferrisalzes größer sein als das Ergebnis der Kaliumpermanganattitration erkennen läßt.

Wie aus den im folgenden Abschnitte mitzuteilenden Versuchen über die Geschwindigkeit der Wasserstoffsperoxydbildung durch die Radiumstrahlen in neutralem und angesäuertem Wasser hervorgeht, ist diese Geschwindigkeit, gemessen durch den Verbrauch der gleichen Permanganatlösung, wesentlich größer als die der in derselben Weise gemessenen Ferrosulfatbildung in Ferrisulfatlösungen ohne Rohrzuckerzusatz. Dagegen ist die so ermittelte Ferrosulfatbildung in Ferrisulfatlösungen, denen Rohrzucker zugesetzt wurde, etwa doppelt bis dreimal so groß wie die Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus neutralem Wasser in der gleichen Zeit.

II. Über die Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus Wasser.

Daß sich Wasserstoffsperoxyd aus Wasser unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen bildet, ist schon von Kernbaum,¹ Cameron,² mir³ und anderen nachgewiesen worden. Die nachstehend angeführten Versuchsreihen sollten nun Aufschluß geben über die Menge des bei längerer Einwirkungsdauer entstehenden Wasserstoffsperoxydes, sowie über den Einfluß der Paraffinierung der Gefäßwände und den einer sauren, neutralen oder alkalischen Reaktion des verwendeten Wassers. Die Ausführung der Versuche und die Probenahme geschah in der gleichen Weise wie bei den Versuchen über die Reduktion der Ferrisalzlösungen. Es wurden auch hier von Zeit zu Zeit 50 cm^3 Wasser entnommen, zu 60 bis 70 cm^3 zirka achtprozentiger Schwefelsäure gegossen und mit 0·00985-normaler Kaliumpermanganatlösung titriert.

¹ Le Radium, 1910, 242.

² Jahrbuch der Rad. u. El., VIII, 323 (1911).

³ Wiener Berichte, Bd. CXX, 1226 (1911).

1. Wasserstoffsuperoxybildung in neutralem Wasser.

Tabelle VI.

Paraffinierte Gefäße, Präparat »Kopf«.

z	cm^3	$\frac{mm^3 \text{ } ^1}{z}$	Anmerkung
165	1·05	6	Für den Blindversuch werden 0·05 cm^3 verbraucht
330	1·2	3·5	
500	1·45	2·8	

Tabelle VII.

Nicht paraffiniertes Gefäß, Präparat Nr. 7.

z	cm^3	$\frac{mm^3 \text{ } ^2}{z}$	Anmerkung
0	0·05	—	
165	0·9	5	
330	1·8	5	
500	2·15	4	

Tabelle VIII.

Nicht paraffiniertes Gefäß, Präparate Nr. 2 und 6 zusammen verwendet.

z	cm^3	$\frac{mm^3 \text{ } ^2}{z}$	Anmerkung
0	0·05	—	
165	1·1	6	
330	1·3	4	
500	1·4	3	

¹ Nach Abzug von 0·05 cm^3 für den Blindversuch, immer bezogen auf 50 cm^3 .

² Nach Abzug der zur Zeit 0 verbrauchten 0·05 cm^3 .

Wie man sieht, erhält man nur recht schwankende Werte. In paraffinierten Gefäßen läßt sich keine größere Wasserstoff-superoxydmenge als in nicht paraffinierten konstatieren. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß die Wiederzersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter den Versuchsbedingungen noch keine größere Rolle spielt. Auffallend ist auch, daß mit zwei Präparaten zusammen (Tabelle VIII) keine stärkere Superoxydbildung zu konstatieren ist als mit nur einem Präparat, also ungefähr der halben Radiummenge.

Vergleichsweise führe ich hier noch die in meiner früheren Untersuchung über die Wasserstoffsuperoxydbildung gefundenen Werte an. Sie sind gleichfalls für 50 cm^3 und zirka $0\cdot01$ normale Kaliumpermanganatlösung umgerechnet.

Tabelle IX.

Nicht paraffinierte Gefäße.

Milligramm Radiummetall ¹	Reaktion des verwendeten Wassers	z	cm^3	$\frac{\text{mm}^3}{z}$
213	neutral	48·5	0·17	3·5
213	»	48	0·22	4·5
156	$8 \cdot 10^{-4}$ Mole HCl pro Liter zugesetzt	46	0·28	6

Die Werte stimmen innerhalb der schon erwähnten großen Schwankungen mit den jetzt gefundenen überein. Ein Einfluß der sehr viel größeren, bei den älteren Versuchen benützten Radiummenge im Sinn einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist aber jedenfalls nicht zu erkennen.

2. Wasserstoffsuperoxydbildung in angesäuertem Wasser in nicht paraffinierten Gefäßen.

Tabelle X.

$0\cdot946$ normale H_2SO_4 ; nach 500 Stunden wird die Normalität an H_2SO_4 zu $0\cdot942$ gefunden. Präparat Nr. 18.

¹ Bezogen auf den Radiumstandard.

z	cm^3	$\frac{mm^3 \text{ } ^1}{z}$	Anmerkung
0	0·05	—	
165	1·6	9	
330	3·4	10	
500	5·2	10	

In saurer Lösung findet demnach eine beträchtliche Beschleunigung der Wasserstoffsperoxybildung² statt. Die erhaltenen Werte sind etwa doppelt so groß wie die in neutralem Wasser beobachteten.

3. Wasserstoffsperoxybildung aus alkalisch reagierendem Wasser in nicht paraffinierten Gefäßen.

Tabelle XI.

1·0normale Natronlauge. Präparat Nr. 7. .

z	cm^3	$\frac{mm^3 \text{ } ^1}{z}$	Anmerkung
0	0·05	—	
166·5	0·75	4	
335·5	1·1	3	
503	1·5	3	

Tabelle XII.

1·0normale Natronlauge, bereitet mit gewöhnlichem destillierten Wasser in nicht paraffinierten Gefäßen. Präparat Nr. 7.

z	cm^3	$\frac{mm^3 \text{ } ^1}{z}$	Anmerkung
0	0·05	—	
191	0·15	0·5	
334·0	0·10	0·1	
334·2	0·10	0·1	

¹ Nach Abzug von 0·05 cm^3 für $z = 0$.

² Der Permanganatverbrauch wird als Maß für die entstandene Wasserstoffsperoxydmenge angesehen. Eventuell könnte hier ein Permanganat-

Tabelle XIII.

1·0normale Natronlauge, bereitet mit dreimal destilliertem Wasser¹ in nicht paraffinierten Gefäßen. Präparat Nr. 7.

z	cm^3	$\frac{mm^3 \cdot 2}{z}$	Anmerkung
0	0·05	—	
167	0·3	1·5	
294·0	0·4	1·2	
294·2	0·4	1·2	

Die Wasserstoffsuperoxybildung, gemessen nach der verbrauchten Permanganatmenge, erfolgt also in alkalischer Lösung langsamer als in neutraler, wenigstens wenn man vom Versuch der Tabelle XI absieht, bei dem die Wasserstoffsuperoxybildung allerdings ungefähr ebenso rasch vor sich geht wie in neutraler Lösung. In alkalischer Lösung sind die Schwankungen ganz besonders groß. Im Mittel würde sich aus den drei hier angeführten Versuchsreihen eine etwa dreimal kleinere Wasserstoffsuperoxybildungsgeschwindigkeit³ als in neutraler Lösung ergeben, in letzterer wieder, wie bereits erwähnt, eine etwa halb so große wie in normaler Säurelösung.

III. Der Einfluß auf Bromkalium in wässriger Lösung.

Die Versuchsanordnung war wieder die gleiche wie bei den früheren Versuchen. Die von Zeit zu Zeit entnommenen Proben wurden mit 10 cm^3 einer zehnpromentlichen Jodkaliumlösung versetzt und mit einer $0\cdot00306$ normalen Natriumthio-sulfatlösung ohne Indikator titriert. Die dabei von letzterer verbrauchten Kubikzentimeter sind in den nachstehenden Tabellen

verbrauch auch bedingt sein durch ein in der Radiumstrahlung aus der Schwefelsäure entstandenes Einwirkungsprodukt.

¹ Vgl. Wiener Berichte, Bd. CXX, p. 1227 (1911); solches Wasser wurde auch bei den übrigen Versuchen, wo nichts anderes bemerkt ist, benützt.

² Nach Abzug von $0\cdot05\text{ cm}^3$ für $z = 0$.

³ Abgesehen von einer etwaigen Wiederzersetzung.

unter » $cm^3 Th_I$ « angeführt. Bei einigen Versuchen gelangte auch eine 0·00232 normale Natriumthiosulfatlösung zur Verwendung, die von dieser Lösung verbrauchten Kubikzentimeter sind unter » $cm^3 Th_{II}$ « angegeben, während » Th_{III} « den Verbrauch an 0·00421 normaler Lösung bezeichnet.

Tabelle XIV.

Normale Bromkaliumlösung; Versuchstemperatur zirka 13°; Präparat Nr. 7.

z	$cm^3 Th_I$
47	0·0
95	0·05 ?

Tabelle XV.

Normale Bromkaliumlösung mit $14 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalenten Schwefelsäure pro Liter; Versuchstemperatur 15°; Präparat Nr. 7.

z	$cm^3 Th_I$
47·7	0·0
143	0·0

Tabelle XVI.

Normale Bromkaliumlösung mit $56 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalenten Schwefelsäure pro Liter; Versuchstemperatur 13°; Präparat Nr. 7.

Vers.Nr.	z	$cm^3 Th_I$	$\frac{mm^3 Th_I}{z}$	Anmerkung
			für 180 cm^3	
1	51·2	0	—	} Verbrauch für den Blindversuch nach 407 Stunden 0·03 $cm^3 Th_I$
2	142·7	0·1	3	
3	241·2	0·2	3	
4	407	0·6	5	

Wie man sieht, läßt sich weder in neutraler, normaler Bromkaliumlösung noch in solcher, die $14 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalente freier Schwefelsäure enthält, nach 95, beziehungsweise

143 Stunden eine unter den Versuchsbedingungen mit Sicherheit wahrnehmbare Zersetzung konstatieren, während in neutraler, normaler Jodkaliumlösung mit dem gleichen Präparat schon nach 23 Stunden eine Zersetzung gefunden werden konnte, die, für Th_1 und 50 cm^3 umgerechnet, 0.17 cm^3 entsprach.¹ In neutraler, normaler Jodkaliumlösung, die ungefähr ebensoviel Säure enthielt wie obiger Versuch (152.10^{-6} Mole HCl), dagegen wurden nach Abzug des Blindversuches gleichfalls mit Präparat Nr. 7 in 20.8 Stunden für 50 cm^3 sogar 0.77 cm^3 Th_1 verbraucht.¹

Mit der zehntelnormalen Bromkaliumlösung war das Resultat ähnlich wie mit der normalen. Bei einer Versuchstemperatur von 13° war mit Präparat Nr. 6 weder in 50 cm^3 der neutralen Lösung nach 96 Stunden noch in 50 cm^3 der 14.10^{-5} Grammäquivalente Schwefelsäure pro Liter enthaltenden Lösung nach 143 Stunden eine Zersetzung erkennbar. Es wurde daher auch noch der nachstehende Versuch mit einer viermal größeren Säuremenge angestellt.

Tabelle XVII.

Zehntelnormale Bromkaliumlösung. Versuchstemperatur zirka 13° ; 56.10^{-5} Grammäquivalente Schwefelsäure pro Liter. Präparat Nr. 6.

Vers. Nr.	z	$\text{cm}^3 \text{Th}_1$	$\frac{\text{mm}^3 \text{Th}_1}{z}$ für 180 cm^3	Anmerkung
1	241	0.35	5	Blindversuch 0.03 cm^3 für 50 cm^3
2	407	{ 0.47 } { 0.40 }	4	

Ein Vergleich mit Tabelle XVI lehrt, daß die Zersetzung auffallenderweise kaum rascher in normaler als in zehntelnormaler Bromkaliumlösung vor sich geht. Doch ist die gesamte

¹ Wiener Berichte, Bd. CXX, p. 1380 und 1381 (1911).

Zersetzung so gering, daß sich hier diese Frage noch nicht mit Sicherheit beantworten ließ; aus diesem Grunde wurden noch Versuche mit sehr viel größerer Schwefelsäurekonzentration angestellt, wo nach den bisherigen Erfahrungen eine stärkere Einwirkung zu erwarten war.

Die obigen Tabellen lassen wenigstens die Größenordnung der Zersetzung schwach saurer Bromkaliumlösungen erkennen und zeigen, daß diese Zersetzung etwa 20- bis 100mal schwächer ist als die gleich stark angesäuertes Jodkaliumlösungen unter den gleichen Bedingungen. Denn die unter dem Einflusse von etwa 90 mg Radiumcarbonat erfolgende Zersetzung entspricht pro Stunde und 180 cm³ 3 bis 5 mm³ 0·00306normaler Thiosulfatlösung, also 1 bis 1·5 · 10⁻⁸ Gramm-äquivalenten beim Bromkalium, dagegen etwa 80, beziehungsweise 320 mm³ der gleichen Thiosulfatlösung, also 25 und 100 · 10⁻⁸ Gramm-äquivalenten bei der zehntelnormalen, beziehungsweise normalen¹ Jodkaliumlösung.

Tabelle XVIII.

Normale Bromkaliumlösung; 0·93 Gramm-äquivalente Schwefelsäure pro Liter; Versuchstemperatur 10 bis 13°; Präparat Nr. 7.

Vers.Nr.	z	cm ³ Th ₁	$\frac{\text{mm}^3 \text{Th}_1}{z}$	Anmerkung
			für 180 cm ³	
1	144	0·42	11	
2	312	1·30	15	4 Minuten nach dem JK-Zusatz
3	504	2·70	19	6 Minuten nach dem JK-Zusatz
		3·00		91 Minuten nach dem JK-Zusatz

¹ Für die letztere sind die in der Anmerkung auf p. 1381 (l. c.) angegebenen Werte umgerechnet.

Tabelle XIX.

Zehntelnormale Bromkaliumlösung; 0·96 Grammäquivalente Schwefelsäure pro Liter; Versuchstemperatur 10 bis 13°; Präparat Nr. 6.

Vers. Nr.	z	cm ³ Th ₁	$\frac{mm^3 \text{ Th}_1}{z}$	Anmerkung
			für 180 cm ³	
1	144	0·28	7	
2	311	0·70	8	4 Minuten nach dem JK-Zusatz
3	504	1·73	12 ¹	6 Minuten nach dem JK-Zusatz
		2·1		83 Minuten nach dem JK-Zusatz

Aus den beiden voranstehenden Tabellen erkennt man, daß der Umsatz wohl mit wachsender Konzentration des Salzes zunimmt, aber außerordentlich viel langsamer als letztere. Steigt die Salzkonzentration auf das Zehnfache, so nimmt die Zersetzung nur etwa um die Hälfte zu. Ähnliche starke Abweichungen von der Proportionalität mit der Konzentration konnte ich auch bei der Einwirkung von ultraviolettem Licht auf alkoholische und benzolische Lösungen von Ortho-Nitrobenzaldehyd beobachten.²

Bei den jeweiligen Versuchen Nr. 3 der Tabellen XVIII und XIX war deutliche Gelbfärbung der ursprünglichen Lösungen und starker Geruch nach Brom wahrnehmbar.

¹ Das öfters am Schlusse der Versuche beobachtete Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit ist vielleicht teilweise auf Verminderung der gesamten Flüssigkeitsmenge durch die Entnahme der vorausgegangenen Proben zurückzuführen.

² Vgl. A. Kailan, Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd. Wiener Berichte, Bd. CXXI (1912); im Druck.

IV. Der Einfluß auf Chlorkalium in angesäuerter wässriger Lösung.

Die in den nachstehenden Tabellen zusammengestellten Versuche zeigen, daß unter Bedingungen, unter denen angesäuerte Bromkaliumlösungen schon sehr merklich zersetzt werden, Chlorkaliumlösungen unangegriffen bleiben.

Tabelle XX.

Normale Chlorkaliumlösung; 0.73 Grammäquivalente Schwefelsäure pro Liter. Versuchstemperatur 15°; Präparat Nr. 20.

Vers. Nr.	z	$cm^3 Th_{11}$	Anmerkung
1	341	0.1	2
		0.25	10
		0.30	55
2	864	0.1	2
		0.25	10
		0.30	60

} Minuten nach dem JK-Zusatz

Der Parallelversuch mit Bromkaliumlösung ergab dagegen in hinreichender Übereinstimmung mit den früheren Versuchen die Resultate der nebenstehenden Tabelle XXI.

Der Versuch der Tabelle XXI zeigt trotz der Verwendung eines allerdings nur ganz wenig stärkeren Präparats (97 gegen 91 mg Radiumcarbonat) eher einen geringeren Umsatz als der Versuch der Tabelle XVIII; allerdings ist die Schwefelsäurekonzentration etwas geringer: im ersteren Falle 0.7 gegenüber 0.9 Grammäquivalenten im letzteren. Doch kann diese Vergrößerung der Säurekonzentration nur eine sehr geringe Vergrößerung des Umsatzes herbeiführen. Zeigt doch ein Vergleich der Tabellen XVI und XVIII, daß eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration auf das 1600fache den Umsatz nur etwa vervierfacht, demnach ergibt sich für letzteren hier ein ähnlich langsames Anwachsen wie bei Steigerung der Bromkaliumkonzentration.

Tabelle XXI.

Normale Bromkaliumlösung; 0.69 Grammäquivalente Schwefelsäure pro Liter; Versuchstemperatur zirka 15°; Präparat Nr. 6.

Vers. Nr.	z	cm ³ Th _{II}	cm ³ Th _I		Anmerkung
			z	für 180 cm ³	
1	341	1.4	12	2	} Minuten nach dem JK-Zusatz
		1.5		10	
		1.6		20	
		1.7		68	
2	864	5.2	17	2	
				12	
				20	
3	1298	6.5 (3.0) ¹	14	1	
		(3.05) ¹		12	
		(3.1) ¹		20	

Denn aus den Tabellen XVI und XVII ist ersichtlich, daß eine Verzehnfachung der Salzkonzentration die Zersetzungsgeschwindigkeit nur um etwas mehr als die Hälfte — im Mittel von etwa 9 auf 15 mm³ pro Stunde — erhöht. Nehmen wir also eine Erhöhung um rund 60% an, so ergäbe sich, da ja $1.6^{\log 1600} = 4.5$, bei einer Vergrößerung der Salzkonzentration auf das 1600fache auch nur etwa eine Vervielfachung der Reaktionsgeschwindigkeit.²

Die bei den Titrationen nachträglich wieder eintretende Gelbfärbung, die, wie man sieht, einen desto größeren Verbrauch

¹ Gefunden für 23 cm³ Lösung.

² Umgekehrt würde sich, da $4^{\frac{1}{\log 1600}} = 1.54$, bei Verzehnfachung der Säurekonzentration eine Erhöhung des Umsatzes um 54%₀ ergeben. Die H-Konzentrationen standen etwa im Verhältnisse 1:1000; rechnet man damit, so bekommt man noch bessere Übereinstimmung, da $\sqrt[3]{4} = 1.59$ und $1.6^3 = 4.1$ ist.

an Thiosulfat bedingte, je mehr Zeit seit dem JK-Zusatze verstrichen war, kann durch die Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes auf die angesäuerte Jodidlösung erklärt werden, wie folgender Blindversuch mit ungefähr gleicher Jodid- und Schwefelsäurekonzentration wie bei obigen Versuchen lehrt.

Tabelle XXII.

1·0 g Jodkalium, gelöst in 60 cm^3 normaler Schwefelsäure.

Zeit in Minuten im zerstreuten Tageslichte	cm^3 0·00215 normaler Natriumthiosulfat- lösung
12	0·2
23	0·37
45	0·64
60	0·87
102	1·37

Wie man sieht, kommt der so bedingte Fehler, wenn man nur die Ablesungen benützt, die 1 bis 2 Minuten nach dem Zusatz der Jodkalium- zur Schwefelsäurelösung gemacht wurden, noch nicht in Betracht. Denn durch Extrapolation aus obigen Zahlen auf die Zeit von 2 Minuten findet man nur etwa einen Verbrauch von 0·03 bis 0·04 cm^3 obiger Thiosulfatlösung, die sogar noch schwächer war als die bei den früheren Versuchen benützte. Es wurde daher auch keine diesbezügliche Korrektur angebracht.¹

¹ Im Laufe dieser Bestimmungen machte ich die Beobachtung, daß der Titer einer sehr verdünnten Natriumthiosulfatlösung, die mit gewöhnlichem, also auch nicht besonders von Kohlensäure gereinigtem Wasser bereitet war, im Verlaufe von mehreren Monaten nicht unbeträchtlich, und zwar nahezu linear abnahm, während sonst gerade durch die Wirkung der im Wasser gelösten Kohlensäure anfangs eine Zunahme des Titers beobachtet wird und eine zirka zehntelnormale, 2 Monate alte Lösung nach Treadwell (Analytische Chemie, 3. Aufl., 1905, Bd. II, p. 472 und 476) nach 8 Monaten ihren Titer nicht geändert hatte.

Ich fand im vorliegenden Falle, daß der Titer einer 0·00306 normaler Lösung, die durch Verdünnen einer etwa doppelt so konzentrierten bereitet worden war, nach 143 Tagen auf 0·00232- und nach 185 Tagen auf 0·00215-normal zurückgegangen war, also fast linear mit der Zeit, denn unter

Über den Einfluß des etwa gleichzeitig in der durchdringenden Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsperoxyds auf die beobachtete Zersetzungsgeschwindigkeit des Bromkaliums in saurer Lösung.

In ähnlicher Weise wie bei den Versuchen mit sauren Jodidlösungen besteht auch bei den Bromidversuchen die Möglichkeit, daß etwa gleichzeitig in der Radiumstrahlung entstandenes Wasserstoffsperoxyd so reagiert, daß die schließlich tatsächlich gemessene Menge freien Broms nicht mehr das richtige Maß darstellt für die direkt durch die Radiumstrahlung zersetzte Bromidmenge.

Bei den sauren Jodidlösungen lag der Fall verhältnismäßig einfach, denn bei dem relativ nur wenig negativen Werte des Jodpotentials — zirka -0.5 Volt bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode — kann Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung sich Jodiden gegenüber immer nur als Oxydationsmittel verhalten. Die Einwirkung kann also nur darin bestehen, daß Jodionen zu Jod¹ oxydiert werden, so daß durch diese sekundäre Reaktion die Menge des insgesamt ausgeschiedenen Jods eine Vergrößerung erfährt und somit die direkte Zersetzung des Jodids durch

Zugrundelegung der Abnahme nach 143 Tagen würde sich nach 185 Tagen 0.00210 normal statt 0.00215 berechnen. Die Abnahme erfolgt nahezu nach der Gleichung $0.00306 - 0.000005 d$, wenn d die Zahl der Tage bedeutet. Da demnach die Abnahme nach 20 Tagen erst etwa 3% betrug, kam sie bei dem geringen Gesamtumsatze nur bei Versuchen von etwa mehr als 500-stündiger Dauer in Betracht und wurde auch nur dort berücksichtigt.

In der in Rede stehenden Thiosulfatlösung war schließlich geringe Schimmelbildung zu beobachten, was vielleicht teilweise obige Titerabnahme erklärt. In einer vorher etwa ein Jahr lang aufbewahrten, gegen Kohlensäure durch Natronkalk geschützten 0.00421 normalen Thiosulfatlösung, die auch anfangs keine Schimmelbildung zeigte, war wenigstens im Verlaufe von 14 Tagen noch keine Titeränderung wahrzunehmen, nach 25 Tagen war der Titer auf 0.00419 , nach 93 Tagen erst auf 0.00410 normal gesunken; nach letzterer Zeit waren auch Schimmelspuren bemerkbar.

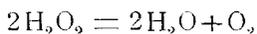
Die Titer wurden stets in gleicher Weise durch Titration von je 10 cm^3 zirka 0.01 normaler Jod-Jodkaliumlösung nach Zusatz von 10 cm^3 zehnpromentiger Jodkaliumlösung bestimmt (vgl. Treadwell, l. c., p. 479). Ein Indikator wurde bei den Titrationen nicht benützt.

¹ Ohne Rücksicht auf Zwischenprodukte.

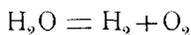
die Radiumstrahlen geringer ist, als der ausgeschiedenen Jodmenge entspricht.

Anders verhält es sich dagegen bei den sauren Lösungen der Bromide, denn das Brompotential ist nahezu um ein halbes Volt negativer als das Jodpotential.

Nun kommen dem Wasserstoffsuperoxyd zwei, allerdings nicht ganz genau bekannte Potentiale zu, je nachdem ob es im Sinne der Gleichung



oder aber nach der Gleichung



reagiert.¹

Eine Elektrode, an der sich der zuerst genannte Vorgang abspielte, würde das sogenannte Oxydationspotential, eine solche, für die die zweite Gleichung gilt, dagegen das Reduktionspotential des Wasserstoffsuperoxyds zeigen. Tatsächlich scheint der letztere Vorgang viel rascher zu verlaufen und zwingt daher der Elektrode sein Potential auf. Denn bringt man in der Kette



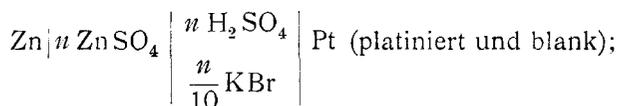
an die Sauerstoffelektrode Wasserstoffsuperoxyd, so tritt, wie Ihle² und Haber³ zeigen konnten, ein merkliches Sinken der Potentialdifferenz ein, und zwar nach den genannten Autoren bis auf etwa -0.8 Volt. Dieser letztere Wert wird bekanntlich als das Reduktionspotential des Wasserstoffsuperoxyds bezeichnet. Man kann dafür sogar noch etwas weniger negative Werte erhalten. Denn ich selbst habe vor Jahren — bisher noch nicht veröffentlichte — Versuche angestellt⁴ mit Ketten von der Form

¹ Vgl. Bornemann, *Zeitschrift für anorg. Chemie*, **34**, 1 (1903).

² *Zeitschrift für physik. Chemie*, **22**, 119 (1897).

³ *Zeitschrift für anorg. Chemie*, **18**, 37 (1898); *Zeitschrift für Elektrochemie*, **7**, 442 (1901).

⁴ 1903/04 auf Veranlassung des Herrn Geheimrates Nernst in dessen Institut in Göttingen.



brachte ich dann an die Platinelektrode Brom und sodann Wasserstoffsperoxyd, letzteres in molarer Konzentration, so sank die elektromotorische Kraft der Kette und es wurde, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode ein Potential von im Mittel etwa -0.73 Volt gemessen.

Allerdings haftet diesen Messungen wegen der Unsicherheit der Platinelektrode infolge der Möglichkeit der Bildung von Platinoxyden¹ eine gewisse Unsicherheit an. Immerhin sieht man aber, daß das Reduktionspotential des Wasserstoffsperoxyds jedenfalls positiver als das Potential des Broms ist, Brom daher von ersterem $-$ zu Bromionen $-$ reduziert werden kann.²

Dagegen ist eine Elektrode, welche auf den Vorgang $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ reagiert, an der sich also das Oxydationspotential des Wasserstoffsperoxyds einstellen würde, nicht bekannt. Wohl aber kann man sich wenigstens über die beiläufige Höhe dieses Potentials eine Vorstellung machen. So folgerte Haber,³ daß die beiden Potentiale des Wasserstoffsperoxyds symmetrisch zum Sauerstoffpotential liegen müßten und, da letzteres damals zu 1.08 Volt bestimmt war, leitete er für das Oxydationspotential des Wasserstoffsperoxyds den Wert 1.4 Volt ab und nahm an, daß dasselbe identisch sei mit dem tatsächlich zu 1.42 Volt bestimmten Potential der Caro'schen Säure, die bekanntlich durch Vermischen von 30prozentigem Wasserstoffsperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung erhalten wird. Da indessen von Nernst

¹ Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl. (1909), p. 731.

² Für jede Zehnerpotenz, um welche die Wasserstoffsperoxydkonzentration sinkt, wird sein Reduktionspotential um 0.029 Volt negativer. Bei sinkender Säurekonzentration wird das Reduktionspotential des Wasserstoffsperoxyds positiver und beträgt in 0.1 normal-alkalischer Lösung nach Ihle (l. c.) -0.1 Volt gegen die Normal-Wasserstoffelektrode.

³ Zeitschrift für Elektrochemie, 7, 1052 (1901).

und von Wartenberg¹ für das elektrolytische Potential des Sauerstoffes der Wert 1·23 Volt ermittelt wurde, so würde man auch für das Oxydationspotential des Wasserstoffsperoxyds zu einem wesentlich höheren Werte gelangen, zumal wenn man den oben erwähnten, seinerzeit von mir gefundenen Wert von 0·73 Volt² für das Reduktionspotential des Wasserstoffsperoxyds annimmt. Man würde dann 1·73 Volt für das Oxydationspotential des Wasserstoffsperoxyds erhalten, also einen Wert, der nur wenig niedriger ist als das von St. Jahn³ mit 1·9 Volt bestimmte Potential des Ozons.

Damit stimmt auch überein, daß in konzentrierter Lösung sich das Wasserstoffsperoxyd als Oxydationsmittel von nahezu der Stärke des Ozons erweist. Jedenfalls könnte Wasserstoffsperoxyd nicht nur gegenüber Brom, sondern auch gegenüber Chlor, dessen Normalpotential bei etwa $-1\cdot39$ Volt liegt,⁴ als Oxydationsmittel wirken.

So hat man denn auch beobachtet, daß Wasserstoffsperoxyd in konzentrierter Lösung aus Salzsäure Chlor entwickelt.⁵

Bei den vorliegenden Versuchen konnte etwa gleichzeitig in der Radiumstrahlung entstandenes Wasserstoffsperoxyd die Resultate sehr beträchtlich beeinflussen. Denn wir haben sowohl für normale als auch für zehntelnormale Bromkaliumlösungen, die $56\cdot10^{-5}$ Grammäquivalente Schwefelsäure pro Liter enthielten, einen Verbrauch von nur etwa 4 mm^3 0·003-normaler Thiosulfatlösung für frei gewordenen Brom pro Stunde beobachtet. Die unter dem Einflusse des gleichen Präparats — zirka 90 mg Radiumcarbonat — in neutralem Wasser gebildete Wasserstoffsperoxydmenge aber würde, im gleichen Maße

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 56, 547 (1906).

² Nach Bornemann (Zeitschrift für Elektrochemie, 15, 673 [1909]) liegt das Reduktionspotential des H_2O_2 zwischen 0·64 und 0·69, demnach bei etwa 0·665 Volt; vergl. auch Nernst-Festschrift 118—31, wo Bornemann für das Reduktionspotential $0\cdot66 \pm 0\cdot03$ Volt und demnach für das Oxydationspotential $1\cdot80 \pm 0\cdot03$ Volt angibt. Nach Mumm wäre 0·785 Volt dagegen der wahrscheinlichste Wert (Zeitschrift für physik. Chemie, 59, 459).

³ Zeitschrift für anorg. Chemie, 60, 331 (1908).

⁴ Sullivan, Phys. Ch., 28, 538 (1899); E. Müller, ebenda, 40, 158 (1902).

⁵ Vgl. Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, II, 1, 98.

gemessen, etwa 40 bis 50 mm^3 pro Stunde — also dem zehnfachen Betrage wie oben — entsprechen.

Um nun wenigstens zu sehen, in welchem Sinn etwa gleichzeitig entstandenes Wasserstoffsperoxyd die ermittelte Zersetzungsgeschwindigkeit des Bromids modifiziert haben konnte,¹ wurden noch die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.

Allerdings ließen sich dabei die fraglichen Versuchsbedingungen nicht reproduzieren, denn da stieg ja sowohl die Brom- als auch die etwaige Wasserstoffsperoxydkonzentration von Null an.

Bei den folgenden Versuchen wurden nun gleiche Volumina einer sehr schwachen Wasserstoffsperoxydlösung und einer doppelt-, beziehungsweise fünftelnormalen Bromkaliumlösung vermischt. Die letztere enthielt überdies auch an Schwefelsäure $8 \cdot 10^{-4}$, beziehungsweise 0·2 und 2·0 Grammäquivalente pro Liter und etwas mehr Brom, als der Wasserstoffsperoxydmenge der ersten Lösung entsprach. Vor der Mischung waren die Lösungen mit Kaliumpermanganat, beziehungsweise 0·00421 normaler

¹ Daß in zirka zehnfachnormal schwefelsaurer Lösung Wasserstoffsperoxyd in einer Konzentration von etwa einem halben Mole pro Liter Bromionen zu Brom zu oxydieren imstande ist, so daß man durch Entfernung des letzteren auf dem mäßig siedenden Wasserbad im CO_2 -Strome das Verfahren sogar zu einer quantitativen Trennung der Bromide von den unter diesen Bedingungen nicht in gleicher Weise oxydablen Chlorionen benützen kann, hat allerdings schon Jannasch (Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 3655 [1906]) gezeigt. Allein die Verhältnisse liegen bei seinen Versuchen ganz anders als bei den meinigen, so daß man daraus keine bindenden Schlüsse ziehen konnte.

Zudem hatte Jannasch auch stets, wenn auch kleine Verluste an Brom im Destillat und Trübung auf Zusatz von Silbernitrat zum Rückstande beim Kontrollversuch ohne Chloride. Jannasch führt dies auf Verunreinigung des angewandten KBr mit Chlorid zurück. Allein daneben mußte sicher noch, wenn auch vielleicht in nicht mehr nachweisbarer Menge, Bromid vorhanden gewesen sein. Denn mit steigender Verminderung der Bromionenkonzentration muß ja das Brompotential negativer werden, so daß die letzten Spuren von Bromionen schließlich nicht mehr durch H_2O_2 zu Brom reduziert werden können.

Die erwähnten Bromverluste, die Jannasch konstatieren konnte, betragen etwa 0·3 bis 0·40%, entsprechend 1 bis $1 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ Molen Br_2 pro Liter.

Thiosulfatlösung titriert worden, letzteres unter Zusatz von je 10 cm^3 zehnpromzentiger Jodkaliumlösung. Unmittelbar nach der Mischung und mehrere Tage nachher wurde in 50 cm^3 der vor Licht geschützt aufbewahrten Lösung die in gleicher Weise noch wahrnehmbare Menge freien Broms bestimmt.

Unter » $\text{cm}^3\text{ Th}_{\text{III}}$ « ist der so ermittelte Verbrauch an obiger Thiosulfatlösung angegeben. A und B sind die theoretischen Konzentrationen an H_2O_2 , beziehungsweise freiem Brom in Äquivalenten pro Liter, a und b in Kubikzentimeter Th_{III} pro 50 cm^3 Mischung; z gibt die Zeit in Stunden seit der Mischung.

Tabelle XXIII.

$$A = 0.000448; B = 0.000502; a = 5.2; b = 6.2.$$

Zehntelnormale Bromkaliumlösung mit $4 \cdot 10^{-4}$ Gramm-äquivalenten Schwefelsäure pro Liter Mischung.

z	$\text{cm}^3\text{ Th}_{\text{III}}$	Minuten nach dem JK-Zusatz
67.5 ¹	1.8	2
	1.85	14
	1.9	21
138	1.52	1
	1.57	4
	1.62	12
	1.65	25
305 ²	1.16	1
	1.12	4
	1.10	10

¹ Nach $t = 67.5$ Stunden wurden 50 cm^3 der Versuchslösung an Schwefelsäure 1.2normal gemacht; nach 71 weiteren Stunden betrug der Verbrauch $1.4, 1.5, 1.6\text{ cm}^3\text{ Th}_{\text{III}}$ 4, 10, 22 Minuten nach dem JK-Zusatz. Es war somit ein Unterschied gegenüber dem Verbrauche der viel schwächer sauren Lösung hier nicht zu erkennen.

² Vor der Thiosulfattitration wurden $5\text{ cm}^3\text{ HCl}$ [= $8.30\text{ cm}^3\text{ 0.077}$ normalen $\text{Ba}(\text{OH})_2$] zugesetzt, die nachher mit Methylorange $9.00\text{ cm}^3\text{ Ba}(\text{OH})_2$ erforderten, während für die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure 0.23 , für etwa entstandenen HBr (berechnet aus der Bromabnahme) 0.28 cm^3 , zusammen also 8.81 cm^3 nötig gewesen wären; Bildung von $\text{Br}(\text{OH})$ war also nicht zu konstatieren und mit Rücksicht auf dessen große Umwandlungsgeschwindigkeit in Bromsäure bei der verhältnismäßig langen Versuchsdauer auch kaum zu erwarten.

Die unvermischte Wasserstoffsperoxydlösung zeigte ursprünglich einen Verbrauch von 4.50 cm^3 0.00985 normaler Kaliumpermanganatlösung, nach 121 Stunden einen solchen von 4.45 cm^3 und nach 288 Stunden von 4.43 cm^3 , hatte sich also kaum geändert; dagegen zeigte die zu obigem Versuche verwendete Brom-Bromkaliumlösung (0.2 normales KBr, 0.0008 normale H_2SO_4) eine Abnahme des Titers von $b = 12.4$ bis $b = 8.9$ nach 138 Stunden.

Tabelle XXIV.

$A = 0.000448$; $B = 0.000497$; $a = 5.2$; $b = 5.9$.
 0.8 normales KBr; 0.0004 normale H_2SO_4 .

z	$\text{cm}^3 \text{Th}_{III}$	Minuten nach dem JK-Zusatz
67 ¹	4.6	1
	4.9	3
	5.3	6
	5.4	9
	5.9	14
137.5	4.27	1
	4.4	3
	4.6	6
	4.8	9
	4.95	15
304 ²	3.7	2
	3.8	6
	3.9	17

¹ Nach $t = 67$ Stunden wurden 50 cm^3 der Versuchslösung an Schwefelsäure 1.2 normal gemacht; nach 71 weiteren Stunden betrug der Verbrauch $6.7, 6.95, 7.05 \text{ cm}^3 \text{Th}_{III}$ 1, 3, 14 Minuten nach dem Jodkaliumzusatz. Im Gegensatz zu dem analogen Versuche der vorausgegangenen Tabelle war also bei der 0.8 normalen KBr-Lösung durch den Säurezusatz die Menge des titrierbaren freien Broms erheblich gestiegen.

² Es wurden nur 25 cm^3 Lösung titriert, die oben angegebenen Zahlen sind für 50 cm^3 umgerechnet. Vor der Titration wurden 5 cm^3 zirka achtnormale HCl zugesetzt; nach der Thiosulfattitration wurde mit zirka zwölftelnormalem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und Methylorange als Indikator zurücktitriert. Es wurden $8.70 \text{ cm}^3 \text{Ba}(\text{OH})_2$ verbraucht, während den $5 \text{ cm}^3 \text{HCl}$ 8.30 , der ursprünglich vorhandenen H_2SO_4 0.12 , dem aus der Bromabnahme berechneten HBr 0.06 cm^3 entsprochen hätten; Entstehung von BrOH war also jedenfalls nicht zu konstatieren.

Tabelle XXV.

 $A = 0.000404$; $B = 0.000594$; $a = 4.8$; $b = 7.05$.
Die Mischung ist an KBr und H_2SO_4 normal.

z	$cm^3 Th_{III}$	Minuten nach dem JK-Zusatz
0.03	9.1	1
	10.2	2.5
	10.75	4
	11.0	5
	11.25	14
66.6	10.5	4
	10.55	5
	10.65	14
67	10.4	1.5
	10.5	2.5
	10.55	5
	10.65	14
186	9.95	$\left. \begin{array}{l} 1.5 \\ 2.5 \\ 5 \\ 14 \end{array} \right\}$ Es wurden nur $45 cm^3$ Lösung titriert, die Zahlen sind auf $50 cm^3$ umgerechnet
	10.00	
	10.08	
	10.13	
	10.13	

Tabelle XXVI.

 $A = 0.000404$; $B = 0.000531$; $a = 4.8$; $b = 6.3$.
Die Mischung ist an KBr und H_2SO_4 zehntelnormal.

z	$cm^3 Th_{III}$	Minuten nach dem JK-Zusatz
0.05	7.3	1
	8.3	2
	8.7	3
	9.15	4
	9.9	9
	10.15	14
66.5	8.6	1
	8.85	2
	8.9	3
	9.0	4
	9.2	9
	9.25	14
185	8.7	1.5
	8.75	4
	8.80	9
	8.83	14

Tabelle XXVII.

$$A = 0.000404; a = 4.8.$$

Die Lösung ist an KBr normal, an H_2SO_4 doppeltnormal. Brom wird nicht zugesetzt.

z	$cm^3 Th_{III}$	Minuten nach dem JK-Zusatz
142	3.7	2
	3.75	4
	3.8	10

Nach dem Versuche der Tabelle XXVII bestünde die Möglichkeit, daß wenigstens bei etwa normaler Schwefelsäurekonzentration primär in der Radiumstrahlung bloß Wasserstoff-superoxyd entsteht und letzteres erst die vorhandenen Bromionen zu Brom oxydiert. Doch muß unbedingt daneben auch noch Brom durch primäre Zersetzung des Bromids in der Radiumstrahlung entstehen, denn Brombildung wurde auch bei jenen Radiumversuchen beobachtet, bei welchen die Säurekonzentration bloß etwa $5 \cdot 10^{-4}$ normal war. Bei letzterer Säurekonzentration aber vermag Wasserstoffsuperoxyd aus dem Bromid kein Brom zu bilden, wie folgender Versuch zeigt.

25 cm^3 einer an KBr doppelt-, an HCl $8 \cdot 10^{-4}$ normalen Lösung wurden mit 25 cm^3 einer an Wasserstoffsuperoxyd 0.00081 normalen Lösung versetzt. Nach 142 Stunden wurden 5 cm^3 HCl, die äquivalent waren 8.30 cm^3 einer 0.0768 normalen Barytlauge, hinzugefügt und 10 cm^3 zehnpromziger JK-Lösung. Es trat keine Spur von Gelbfärbung ein.¹ Die Lösung wurde mit Methylorange versetzt und mit der erwähnten Barytlauge

¹ Daß selbst noch bei höherer Wasserstoffionenkonzentration Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze Bromionen nicht zu Brom zu oxydieren vermag, haben Jannasch und Zimmermann nachgewiesen. Sie fanden, daß in doppeltnormaler essigsaurer Lösung, also bei einer Konzentration von etwa $6 \cdot 10^{-3}$ Gramm-Wasserstoffionen pro Liter, sich durch zirka 0.4 normales H_2O_2 in der Hitze Bromide und Jodide sogar quantitativ voneinander trennen lassen, indem die letzteren dabei völlig, von ersteren aber nicht einmal Spuren zer-
setzt werden (Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 196 [1906]).

zurücktitriert, wobei $8 \cdot 50 \text{ cm}^3$ verbraucht wurden, während für die ursprünglich vorhandenen $4 \cdot 10^{-4}$ Mole HCl pro Liter $0 \cdot 23$, zusammen also $8 \cdot 53 \text{ cm}^3$ erforderlich gewesen wären. Es konnte also auch BrOH-Bildung nicht nachgewiesen werden.

Daß nach längerer Versuchsdauer die Nachfärbung bei den obigen Titrationen viel langsamer eintritt als unmittelbar nach dem Vermischen, beweist, daß nach dieser Zeit bereits der größte Teil des Wasserstoffsuperoxyds verschwunden war.

Was nun die oben gestellte Frage nach der Beeinflussung der Resultate durch etwa gleichzeitig neben freiem Brom vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd betrifft, so erkennt man, daß in Lösungen, die ungefähr an Schwefelsäure normal sind, der Thiosulfatverbrauch und demnach die daraus erschlossene Bromidzerersetzung zu hoch erscheinen würden. Dagegen ist bei Lösungen, die nur $4 \cdot 10^{-4}$ Äquivalente Schwefelsäure pro Liter enthalten, der Thiosulfatverbrauch kleiner, als er ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz wäre.¹

Nun sind zum Vergleiche der Zersetzungsgeschwindigkeit der Jodide und der der Bromide Versuche benützt worden, bei

¹ Macht man übrigens die Annahme, daß die bei den Tabellen XXV und XXVI in normal schwefelsaurer Lösung bei der Titration beobachtete Zunahme des Thiosulfatverbrauches tatsächlich bedingt ist durch eine Oxydation der Bromionen zu Brom durch H_2O_2 , andererseits der Minderverbrauch an Thiosulfat in $4 \cdot 10^{-4}$ normalsaurer Lösung durch Reduktion von Brom zu Bromionen durch Wasserstoffsuperoxyd, so könnte man vielleicht versuchen, diese Erscheinung eventuell zur Berechnung der Grenzen zu benutzen, innerhalb der das Reduktionspotential des H_2O_2 -- falls letzteres in beiden Fällen nur dieses befähigt -- liegen müßte.

Im ersteren Falle müßte das H_2O_2 -Potential negativer, im letzteren Falle dagegen positiver sein als das Brompotential.

Nun fand F. Boerjcke (Zeitschrift für Elektrochemie, 11, 57 [1905]) bei 25° für eine unter Atmosphärendruck mit Brom gesättigte normale KBr-Lösung $\epsilon_h = -1 \cdot 121$ Volt und berechnet daraus das elektrolytische Potential $\epsilon_{0h} = -1 \cdot 098$ Volt für normale Br_2 - und Br^- -Ionenkonzentration.

In unserem Falle, in normaler KBr- und $5 \cdot 10^{-4}$ normaler Br-Lösung, kann man die Br^- -Ionenkonzentration $= 0 \cdot 8$ normal setzen. Nun reagiert bekanntlich Brom mit seinen Ionen nach den Gleichungen $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$ und $\text{Br}_3^- + \text{Br}_2 = \text{Br}_5^-$, so daß in Bromkaliumlösungen nur ein geringer Bruchteil des

denen die Konzentration der freien Säure ungefähr so groß wie die zuletzt erwähnte Zahl war. Bei diesen Säurekonzentrationen aber würde entsprechend den Tabellen XXIII und XXIV durch

titrimetrisch nachweisbaren Broms in Form von freiem Brom zugegen ist; nur letzteres aber kommt für die Potentialbildung in Betracht. Durch Extrapolation der Messungen von Boericke (Zeitschrift für Elektrochemie, 11, 57 [1905]) findet man nun, daß in normalen KBr-Lösungen bei einer Gesamtkonzentration von zirka $2 \cdot 10^{-4}$ Br₂-Molen, wie in unserem Falle nur etwa $1/20$ oder 10^{-5} Mole in Form von freiem Brom vorhanden sind.

Man erhält also nach der Gleichung

$$\varepsilon_{\text{H}} = - \left(\varepsilon_{0\text{H}} + 0 \cdot 029 \log \frac{c_{\text{Br}_2}}{(c_{\text{Br}}^-)^2} \right) = -1 \cdot 098 + 0 \cdot 029 \cdot 4 \cdot 8 = -0 \cdot 96 \text{ Volt}$$

für das Brompotential.

Nach obiger Voraussetzung müßte also in normal schwefelsaurer Lösung das Potential einer $4 \cdot 10^{-4}$ normalen oder $2 \cdot 10^{-4}$ molaren H₂O₂-Lösung negativer als etwa $-0 \cdot 96$ Volt sein. Bedenken wir nun, daß für jede Zehnerpotenz, um welche die Konzentration des H₂O₂ steigt, dessen Potential um $0 \cdot 029$ Volt positiver wird, so würden wir für molare — also $5 \cdot 10^3$ mal größere — H₂O₂-Konzentration ein um $0 \cdot 029 \cdot 3 \cdot 7 = 0 \cdot 11$ Volt positiveres Potential erhalten. Es müßte demnach das H₂O₂ in molarer Konzentration ein Reduktionspotential haben, das negativer als $-0 \cdot 96 + 0 \cdot 11 = -0 \cdot 85$ Volt wäre. Letzterer Wert würde also die untere Grenze für das genannte Potential darstellen.

Umgekehrt müßte, wie oben bemerkt, in $4 \cdot 10^{-4}$ normal saurer Lösung das Potential von $2 \cdot 10^{-4}$ molarem H₂O₂ positiver sein als das Brompotential, d. h. wieder als $-0 \cdot 96$ Volt, da die Br₂ und die Br⁻-Ionen gleich geblieben sind und die Halogenpotentiale nur sehr wenig vom Säuregehalte beeinflusst werden. Nun hat Ihle gefunden, daß das Reduktionspotential des H₂O₂ um $0 \cdot 7$ Volt positiver wird, wenn man von $0 \cdot 1$ normal saurer zu $0 \cdot 1$ normal alkalischer Lösung übergeht, also die $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionenkonzentration um 12 Zehnerpotenzen vermindert. Demnach würde einer Verminderung der $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen von etwa $0 \cdot 5$ auf $4 \cdot 10^{-4}$ normal ein um $0 \cdot 058 \cdot 3 \cdot 1 = 0 \cdot 18$ Volt positiveres Potential entsprechen, also einem Potential von $-0 \cdot 96$ Volt bei $4 \cdot 10^{-4}$ normalen $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen ein solches von $-1 \cdot 14$ Volt in normaler Schwefelsäure. Es müßte also das Potential von $2 \cdot 10^{-4}$ molarem H₂O₂ positiver sein als $-1 \cdot 14$ Volt, das von molarem H₂O₂ positiver als $-1 \cdot 03$ Volt. Letzteres würde somit die obere Grenze für das Reduktionspotential des H₂O₂ — immer unter den eingangs gemachten Voraussetzungen — in molarer Konzentration darstellen. Bei der schon erwähnten symmetrischen Lage zum Sauerstoffpotential ($-1 \cdot 23$ Volt) würden diesen Grenzen $-0 \cdot 85$ und $-1 \cdot 03$ für das Reduktionspotential, die Grenzen $-1 \cdot 61$ und $-1 \cdot 43$ Volt für das Oxydations-

den Einfluß etwa gleichzeitig in der Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsperoxyds die aus dem schließlichen Thio-

potential des H_2O_2 entsprechen, während für das mit dem zuletzt genannten für identisch gehaltene Potential der Caro'schen Säure -1.42 Volt gefunden wurde.

Für Sauerstoff von Atmosphärendruck statt von 0.2 Atmosphären (Luft) würden sich die Grenzen für das Reduktionspotential um etwa 0.02 Volt, für 1.0 statt 0.5 normaler H^+ -Konzentration um etwa 0.01 Volt nach der negativen Seite verschieben.

Die direkten Messungen haben, wie erwähnt, viel weniger negative Werte ergeben. Allerdings sind diese letzteren Messungen nicht ganz einwandfrei wegen der schon erwähnten Unsicherheit der Sauerstoffelektrode, die z. B. auch für die Knallgaskette zu viel zu niedrigeren Werten geführt hat, da hier eben (vgl. Haber und Patterson, Zeitschrift für anorg. Chemie, 51, 356) nicht Sauerstoff, sondern eine irreversibel entstehende Sauerstoffverbindung des Platins elektromotorisch wirksam ist. Doch sprechen andere Gründe dagegen, daß das Reduktionspotential des H_2O_2 auch nur so stark oder gar stärker negativ ist wie die oben gefundene untere Grenze (-0.85 , beziehungsweise -0.88 Volt), sonst würde man z. B. für die mit Wasser bei nicht allzu hohen Temperaturen im Gleichgewicht befindlichen H_2O_2 -Mengen viel zu hohe Werte bekommen.

Wendet man übrigens obige Rechnung auf die Versuche von Jannasch und Zimmermann (l. c.) zur Halogentrennung mit H_2O_2 an, so gelangt man wenigstens bei den Versuchen in essigsaurer Lösung zu einigermaßen wahrscheinlichen Grenzen, während die letzteren für die Versuche mit etwa zehnfach normal schwefelsaurer Lösung viel zu stark negative Werte ergeben. Dies beweist, daß obige Rechnung jedenfalls nicht mehr auf den letzteren Fall, vielleicht aber auch nicht mehr auf meinen Versuch mit etwa normal schwefelsaurer Lösung anwendbar ist, weil eben die gemachten Voraussetzungen nicht mehr zutreffen.

Jannasch und Zimmermann konnten aus einem Gemische von 0.3 g KJ und 0.3 g KBr , gelöst in etwa 150 cm^3 doppeltnormaler Essigsäure, die 0.2 Mole H_2O_2 pro Liter enthielt, mit letzterem quantitativ im Dampfbad die Jodionen zu Jod oxydieren — letzteres wurde abdestilliert — während das Bromid unverändert blieb. Demnach mußte unter diesen Umständen das H_2O_2 -Potential negativer als das Jod- und positiver als das Brompotential sein.

Nehmen wir an, die Jodkonzentration sei schließlich an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit des Jods in Form von AgJ — Löslichkeit des AgJ $1.5 \cdot 10^{-8}$ Mole pro Liter bei 20° — gewesen, wovon $\frac{1}{20}$ als freie J_2 Moleküle vorhanden waren und die in der 150 cm^3 Lösung zurückgebliebene JK-Menge habe 0.1 mg betragen, dann erhalten wir für das Jodpotential, wenn wir als dessen Normalpotential -0.628 Volt annehmen (vgl. Luther und Sammet, Zeitschrift für Elektrochemie, 11, 294 [1905]):

$$\varepsilon_h = - \left(0.628 + 0.037 \log \frac{4 \cdot 10^{-10}}{(4 \cdot 10^{-6})^2} \right) \text{ Volt} = -0.68 \text{ Volt.}$$

sulfatverbrauch erschlossene primäre Bromidzersetzung zu klein erscheinen. Dagegen würde nach den früheren Ausführungen der Einfluß des Wasserstoffsperoxyds sich bei den erwähnten

Nun bezieht sich aber obiges Jodnormalpotential auf 25°, während in unserem Falle die Temperatur etwa 100° betrug. Für das Brompotential findet Boericke (l. c.), daß es in $\frac{1}{30}$ normalen KBr-Lösungen pro Grad Temperaturzunahme um 0.001 Volt positiver wird. Nehmen wir hier und im Folgenden die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur auch für die anderen Halogenpotentiale an, so erhalten wir für das Jodnormalpotential bei 100° etwa -0.55 Volt und demnach für obiges

$$\varepsilon_h = -0.60 \text{ Volt};$$

0.2 molares H_2O_2 muß also in 2.0 normaler Essigsäure ein Potential haben, das negativer als -0.60 Volt ist und, da die H^+ -Konzentration etwa 6.10^{-3} beträgt, also etwa 80mal kleiner als in normal schwefelsaurer Lösung ist, so würde man für letztere und molares H_2O_2 als untere Grenze für dessen Potential $-0.60 - 1.9.0.037 + 0.7.0.037 = -0.64$ oder -0.65 für normale H^+ -Konzentration bei 100° erhalten.

Umgekehrt wurde 0.017 normale KBr-Lösung nicht zersetzt. Nehmen wir an, daß die Menge des Broms an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit des AgBr war — Löslichkeit von AgBr = $4.5.10^{-7}$ Mole pro Liter bei 20° — also die Br_2 -Konzentration etwa gleich 2.10^{-7} Mole, wovon $\frac{1}{20}$ oder 10^{-8} Mole freies Br_2 war, so erhalten wir für das Brompotential, wenn dessen ε_{0h} für 100° = -1.02 Volt gesetzt wird

$$\varepsilon_h = - \left(1.02 + 0.037 \log \frac{1.10^{-8}}{(17.10^{-8})^2} \right) \text{ Volt} = -0.89 \text{ Volt.}$$

Es mußte also das Reduktionspotential von 0.2 molarem H_2O_2 in 2.0 normaler Essigsäure positiver sein als obiger Wert. Daher erhalten wir als obere Grenze für molares H_2O_2 in normal schwefelsaurer Lösung

$$-0.89 - 1.9.0.037 + 0.7.0.037 \text{ Volt} = -0.93 \text{ Volt}$$

bei 100°.

In etwa zehnfach normaler Schwefelsäure konnte Jannasch auf dem bis gerade zum beginnenden Sieden angeheizten Wasserbade mit etwa 0.5-molarem H_2O_2 alles Bromid zersetzen und das Brom quantitativ im CO_2 -Strom in die Vorlage treiben, während das Chlorid unverändert blieb. Die Flüssigkeitsmenge betrug etwa 95 cm^3 . Nehmen wir an, daß daraus alles KBr bis auf 2 mg (Mittel aus dem Zuwenig an Brom und dem Zuviel an Chlor) entfernt werden konnte und die Br_2 -Menge schließlich an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit war, so erhalten wir für das Brompotential, wenn dessen ε_{0h} für etwa 77° = -1.04 Volt gesetzt wird

$$\varepsilon_h = - \left(1.04 + 0.035 \log \frac{1.10^{-8}}{(2.10^{-8})^2} \right) = -1.16 \text{ Volt,}$$

Versuchen mit den Jodiden im entgegengesetzten Sinne bemerkbar machen und die direkte Zersetzung daher zu groß erscheinen lassen.

Zusammenfassend wird man also in bezug auf die Wirkung des etwa gleichzeitig in der durchdringenden Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsperoxyds jedenfalls sagen können, daß sie unter den Bedingungen der zum Vergleiche herangezogenen Versuche den scheinbaren Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der in der erwähnten Strahlung erfolgenden Zersetzung der Jodide und der Bromide vergrößern würde, indem sie die erstere Zersetzungsgeschwindigkeit zu groß, die letztere dagegen zu klein erscheinen ließe.¹

also auch -1.16 Volt als untere Grenze für das H_2O_2 -Potential bei 77° (350° absolut) in zehnfach normaler H_2SO_4 in 0.5 molarer Konzentration, für molare Konzentration und 1.0 normale H_2SO_4 somit

$$-1.16 + 0.035 \cdot \log 6 + 0.035 \log 2 = -1.12 \text{ Volt, } \cdot$$

wobei die H^+ -Konzentration in 10 normaler H_2SO_4 sechsmal größer, als in 1.0 normaler H_2SO_4 angenommen ist.

Die obere Grenze würde sich durch die Nichtoxydierbarkeit der Cl-Ionen unter diesen Bedingungen ergeben. Es waren $0.365 g$ NaCl in $95 cm^3$ der wie oben erwähnt zusammengesetzten Lösung enthalten. Nehmen wir an, daß die Cl_2 -Menge jenseits der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit des AgCl (Löslichkeit $1.06 \cdot 10^{-5}$ Mole im Liter bei 20°) war, so erhalten wir mit -1.390 Volt für das Normalpotential des Chlors (vgl. E. C. Sullivan, Zeitschrift für phys. Chemie, 28, 538 [1899]; E. Müller, ebenda, 40, 158 [1902]) und -1.34 für ε_{0h} bei 77° , für das betreffende Chlorpotential bei 77°

$$\varepsilon_h = - \left(1.34 + 0.035 \log \frac{5 \cdot 10^{-6}}{(6 \cdot 10^{-2})^2} \right) = -1.30 \text{ Volt}$$

und daher auch als obere Grenze für das H_2O_2 -Potential, demnach für molares H_2O_2 und 1.0 normale H_2SO_4

$$-1.30 + 0.035 \log (6 \times 2) = -1.28 \text{ Volt,}$$

also sicher zu negative Werte. Doch geben diese Versuche von Jannasch die Grenzen bei 100° , beziehungsweise etwa 80° und sind nebst den anderen Vernachlässigungen auch mit der Unsicherheit der über die Temperaturabhängigkeit der Normalpotentiale der Halogene gemachten Voraussetzungen behaftet. Dieser letztere Fehler kommt bei meinen Versuchen, die sich auf Zimmertemperatur beziehen, nicht in Betracht.

Wie bereits eingangs bemerkt, ist die Rechnung mindestens auf die zehnfach normal schwefelsaure Lösung jedenfalls nicht mehr anwendbar.

¹ Nach Kernbaum (Le Radium, 1900, 242) entsteht Wasserstoffsperoxyd in der Radiumstrahlung nach der Gleichung $2H_2O = H_2O_2 + H_2$. Eine

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen Ferrisulfat reduziert wird. Diese Reduktion wird durch Zusatz von Rohrzucker stark vergrößert, analog den Beobachtungen, die W. H. Ross bei der Reduktion der Ferrisalze im ultravioletten Lichte gemacht hat.

Es wird die Geschwindigkeit der Bildung von Wasserstoffsperoxyd durch die durchdringenden Radiumstrahlen in angesäuertem, in neutralem und in alkalisch reagierendem Wasser untersucht und, wenn man als Maß die verbrauchte Permanganatmenge ansieht, im ersteren Falle am größten, im letzteren am kleinsten gefunden. Ein Unterschied bei Benützung von paraffinierten und von nicht paraffinierten Gefäßen kann dabei nicht konstatiert werden.

Es wird gezeigt, daß wenigstens in saurer Lösung eine Zersetzung des Bromkaliums unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen beobachtet werden kann.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt sowohl mit wachsender Salz- als auch mit wachsender Säurekonzentration zu, aber weit langsamer als die Konzentration, und zwar anscheinend in beiden Fällen angenähert im gleichen Verhältnis: bei Verzehnfachung der Konzentration steigt sie um etwas mehr als die Hälfte.

Bei angesäuerten Chlorkaliumlösungen kann unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Zersetzung beobachtet werden.

Bei gleicher Säurekonzentration ergibt sich für Bromkaliumlösungen im Vergleiche zu Jodkaliumlösungen je nach der Konzentration der letzteren eine etwa 20- bis 100mal geringere Zersetzungsgeschwindigkeit, wenn in beiden Fällen als Maß dieser letzteren die nach bestimmten Zeiten vorhandene Menge an freiem Halogen angenommen wird, demnach eine

etwaige Reaktion dieses Wasserstoffes mit den Halogenen würde in beiden Fällen die direkte Zersetzung der Halogensalze zu klein erscheinen lassen. — Außerdem findet bekanntlich nach Usher (Jahrb. für Rad. u. El., VIII, 323 [1911]) auch durch die β -Strahlen Zersetzung des Wassers in Knallgas ($2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) statt.

etwaige Einwirkung von in der Radiumstrahlung etwa entstandenem Wasserstoffsperoxyd unberücksichtigt bleibt.

Es wird auch der Einfluß dieser letzteren Einwirkung erörtert und gezeigt, daß sie unter den Bedingungen der verglichenen Versuche den Unterschied zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Jodide und der Bromide zu groß erscheinen lassen müßte, da sie für das erstere Salz zu große, für das letztere dagegen zu kleine Werte vortäuschen würde.