

# Mitteilungen aus dem Institute für Radium- forschung.

VII.

## Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 2. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Alkalijodide in wässriger Lösung

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1911.)

### I. Versuchsanordnung.

Die in der Mitteilung über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Wasserstoffsperoxyd<sup>1</sup> beschriebenen Pulvergläser wurden zum Zwecke der Ausschaltung der Lichtwirkung mit einem Teerpräparat außen überzogen, mit den Jodalkalilösungen der jeweilig gewünschten Konzentration gefüllt und in die Lösung die Radiumpräparate gelegt, die in der gleichfalls beschriebenen Weise verschlossen waren. Von Zeit zu Zeit wurde dann entweder die Gesamtmenge der Flüssigkeit mit Natriumthiosulfat — ohne Indikator — titriert oder zu diesem Zweck ein aliquoter Teil herauspipettiert. Im ersteren Falle wurden, wenn Versuche mit verschiedenen starken Präparaten gleichzeitig ausgeführt wurden, nach jeder Bestimmung die Lösungen der verschiedenen Versuche vermischt, um überall wieder die gleiche Konzentration an Natriumtetrathionat, beziehungsweise Alkalihydroxyd<sup>2</sup> herzustellen. Bei Tabelle I und II dagegen war diese Vermischung unterblieben.

<sup>1</sup> Der Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung auf Wasserstoffsperoxyd. A. Kailan, Diese Sitzungsber., Bd. 120 (1911), Abt. IIa, 1213.

<sup>2</sup> Beziehungsweise durch Einwirkung der Luftkohlendensäure daraus entstandenem Bicarbonat.

Die Versuche wurden entweder im Keller in verschlossenen Schränken oder im Thermostaten bei 25° ausgeführt. Bei den in den Tabellen I bis V beschriebenen Versuchen waren die Pulvergläser nebeneinander aufgestellt, so daß eine wechselseitige Einwirkung der  $\gamma$ -Strahlen möglich war. Dieser Einfluß, der bei den späteren Versuchen durch geeignete Aufstellung vermieden wurde, war jedenfalls nur gering, wie einige blinde Versuche erkennen ließen.

In einigen Fällen gelangten auch Jodaikalilösungen zur Verwendung, die mit Wasser bereitet worden waren, das einmal über Permanganat, dann nochmals, stets mit Benützung von Zinnkühlern und Vermeidung von Kork- oder Kautschukstopfen destilliert worden war. In den Tabellen ist dies als dreimal destilliertes Wasser bezeichnet.

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

Präparat Nr.	Anion	Gewichte in Milligramm		
		Radium-Barium- salz	nach der $\gamma$ -Strahlenmethode, be- zogen auf »Kopf« <sup>1</sup>	
			Radiummetall	Radiumsalz
2	CO <sub>3</sub>	489	348·5	441·5
3	Cl	1249	102·9	135·4
4	Cl	351	28·4	37·3
9	CO <sub>3</sub>	92	10·2	12·9
16	Cl	182·5	139·4	182·5
17	Cl	211·8	168·9	221·9
7	Cl	840·5	80·2	98
10	Cl	1753	20·6	25

## II. Die Versuche.

In den nachstehenden Tabellen steht unter Th<sub>I</sub> die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter einer 0·000806normalen Thio-sulfatlösung, Th<sub>II</sub> gibt den Verbrauch für eine 0·00504 normale, Th<sub>III</sub> für eine 0·00159 normale Lösung. *N* bedeutet die Nor-

<sup>1</sup> Der wirkliche Radiumgehalt dürfte etwa 12% kleiner sein.

malität an Alkalihydroxyd am Schlusse der jeweilig angeführten Zeit unter der Voraussetzung, daß für jedes ausgeschiedene Jodatome ein Mol Alkalihydroxyd vorhanden ist. Bei den Versuchen mit Jodkalium, wo die Gesamtmenge titriert wurde, würde dann  $2N$  die Normalität an Natriumionen nach Beendigung der Titration bedeuten. Die  $N$  geben natürlich nur das theoretisch zu erwartende Alkali, denn da bei der ganzen Versuchsordnung Luftkohlendure nicht ausgeschlossen war, mußte letztere die minimalen Alkalimengen, um die es sich hier handelte, ganz oder größtenteils neutralisieren. Tatsächlich ließ sich in den benützten Lösungen auch niemals durch Phenolphthalein freies Alkali nachweisen.

## A. Versuche mit Jodkalium.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Jodkaliumlösung		Temperatur	Zeit in Stunden	Kubikzentimeter $Th_{II}$	Kubikmillimeter $Th_{II}$ pro Stunde	$N \cdot 10^6$		Präparat Nr.
	Normalität	Kubikzentimeter					Schluß	Mittel	
1	1·5	175	16–18°	72	1·94	27	55	28	2
	1·4	175	>	48	0·58	12	68	60	3
2	0·1	175	>	120	0·58	4·8	16	8	3
	0·1	154	>	48	0·43	9·0	30	23	2
3	1·0	180	>	47·4	2·00	42	56	28	2
	1·0	180	10°	28	0·90	32	82	69	2
	1·0	180	10	44	0·80	18	104	93	2
	1·0	180	16	5	0·27	54	112	108	2
	1·0	176	9	42·7	0·70	16	132	122	2
4	1·0	180	16	47·4	1·42	30	39	20	3
	1·0	180	10	28	0·67	24	58	48	3
	1·0	180	10	43·7	0·66	15	77	68	3
	1·0	180	16	5	0·15	30	85	81	3
	1·0	180	9	42·8	0·58	13·5	101	93	3

Tabelle II.

Mit dreimal destilliertem Wasser hergestellte normale Jodkaliumlösung, je  $180 \text{ cm}^3$  wurden titriert.

Versuch Nr.	Temperatur	Zeit	Kubikzentimeter $\text{Th}_{II}$	Kubikmillimeter $\text{Th}_{II}$ pro Stunde	$N. 10^6$		Präparat Nr.	Anmerkung
					Schluß	Mittel		
1	$7.5^\circ$	46	1.30	28	36	18	2	
	7.5	24.1	0.61	25	52	44	2	
	7	48.4	0.75	16	72	62	2	
2	7.5	45.9	0.76	17	20	10	3	{ frische JK-Lösung
	7.5	23.8	0.65	27	18	9	3	
	7	48.3	0.65	14	36	27	3	
3	7.5	46	0.50	11	14	7	4	{ frische Lösung
	7.5	24.2	0.30	12	8	4	4	
	7	48.5	0.52	11	22	15	4	
4	7.5	24	0.40	17	11	6	9	
	7	48.3	0.60	12.5	27	19	9	

Tabelle III.

Die Lösungen der vier Versuche der Tabelle II werden vermischt ( $N. 10^6 = 39$ ) und neu benützt; ebenso werden hier und im folgenden die Lösungen vor Beginn eines jeden neuen Versuches vermischt.

Es werden je  $180 \text{ cm}^3$  Lösung titriert.

Versuch Nr.	Temperatur	Zeit	Kubikzentimeter $\text{Th}_{II}$	Kubikmillimeter $\text{Th}_{II}$ pro Stunde	$N. 10^6$		Präparat Nr.	Anmerkung
					Schluß	Mittel		
1	$7^\circ$	23.6	0.90	38	64	52	2	
	7	23.7	0.50	21	53	46	3	
	7	23.4	0.38	16	50	45	4	
	7	23.4	0.40	17	50	45	9	

Versuch Nr.	Temperatur	Zeit	Kubik- zenti- meter Th <sub>II</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>II</sub> pro Stunde	N. 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
					Schluß	Mittel		
2	7°	48·3	1·22	25	88	71	2	
	7	48·2	0·80	17	76	65	3	
	7	48·2	0·50	10	66	60	4	
	7	48·3	0·63*	13	70	62	9	
3	7	22·3	0·82	37	97	86	2	
	7	22·2	0·42	19	86	81	3	
	7	22·4	0·39	17	86	81	4	
	7	21·8	0·28	13	83	79	9	

\* Eprovette, in die das Fläschchen mit dem Präparat eingeschmolzen war, gebrochen.

Tabelle IV.

0·1 normale JK-Lösung; je 180 *cm*<sup>3</sup> werden titriert, sonst wie bei Tabelle III.

Versuch Nr.	Temperatur	Zeit	Kubik- zenti- meter Th <sub>II</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>II</sub> pro Stunde	N. 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
					Schluß	Mittel		
1	6·5°	23·5	0·44	19	12	6	2	
	6·5	23·4	0·18	8	5	3	3	
	6·5	23·5	0·07	3	2	1	4	
	6·5	23·4	0·07	3	2	1	9	
2	7	72·2	1·15	16	37	21	2	
	7	72·0	0·52	7	19	12	3	
	7	72·1	0·34	5	14	10	4	
	7	72·1	0·22	3	11	8	9	
3	7·5	48·0	0·93	19	46	33	2	
	7·5	47·9	0·35	7	30	25	3	
	7·5	48·0	0·21	4·4	26	23	4	
	7·5	48·0	0·17	3·5	25	22	9	

Tabelle V.

Die Versuche wurden bei 25° im Thermostaten, vor Licht geschützt, ausgeführt; normale JK-Lösung, bereitet mit dreimal destilliertem Wasser; je 180 *cm*<sup>3</sup> werden titriert. Die Pulvergläser stehen in der Reihenfolge der Präparatennummern.

Titration wie bei Tabelle III.

Versuch Nr.	Zeit	Kubik- zenti- meter Th <sub>II</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>II</sub> pro Stunde	N. 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
				Schluß	Mittel		
1	24·5	0·50	20	14	7	2	
	24·6	0·28	11	8	4	3	
	24·8	0·12	5	3	2	4	
	24·8	0·05	2	1	1	9	
2	20·8	0·40	20	18	13	2	
	20·7	0·18	9	12	10	3	
	20·5	0·10	5	10	9	4	
	20·6	0·07	3	9	8	9	
3	22·2	0·28	13	30	26	3	
	22·2	0·22	10	36	33	3	

Tabelle VI.

Normale JK-Lösung von Tabelle V. Versuchstemperatur 12°. Die Pulvergläser werden hier und bei allen folgenden Versuchen weit voneinander aufgestellt.

Titration usw. wie bei Tabelle III.

Versuch Nr.	Zeit	Kubik- zenti- meter Th <sub>II</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>II</sub> pro Stunde	N. 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
				Schluß	Mittel		
1	23	0·74	32	32	22	2	
	23	0·35	15	22	17	3	
	23	0·26	11	19	16	4	
	23	0·16	7	16	14	9	

Versuch Nr.	Zeit	Kubik- zenti- meter Th <sub>II</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>II</sub> pro Stunde	N. 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
				Schluß	Mittel		
2	44·4	0·78	18	44	33	2	stand neben 2
	44·3	0·28	7	30	26	4	
	44·2	0·12	3	25	24	9	
	44·0	0·10	2	25	24	blind	

Tabelle VII.

0·1 normale JK-Lösung. Versuchstemperatur 11°. Je 180cm<sup>3</sup> werden titriert.

Zeit	Kubik- zentimeter Th <sub>II</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>II</sub> pro Stunde	N. 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
			Schluß	Mittel		
43·3	0·74	17	20	10	2	
46·8	0·23	5	6	3	3	
46·8	0·05	1	1	1	9	

Tabelle VIII.

Normale JK von Tabelle V;  $N \cdot 10^6 = 31$ ; Versuchstemperatur  $11^\circ$ ; je  $180 \text{ cm}^3$  werden titriert.

Versuch Nr.	Zeit	Kubik- zentimeter $\text{Th}_{II}$	Kubik- millimeter $\text{Th}_{II}$ pro Stunde	$N \cdot 10^6$		Präparat Nr.	Anmerkung
				Schluß	Mittel		
1	23·3	0·38	16	42	37	7	
	23·3	0·22	9	37	34	10	
2				$(N = e) \cdot 10^6$			39·10 <sup>-6</sup> Molel HCl (c) dazugegeben.
	22·2	0·52	23	14	7	7	
	22·2	0·33	15	9	5	10	
3	24	0·05	2	66	66	7	53·10 <sup>-6</sup> Äquivalente Baryt (N) dazugegeben.
	24	---	---	65	65	10	
4	22·7	0·78	34	22	11	7	65·10 <sup>-6</sup> Molel HCl (c) dazugegeben.
	22·7	0·49	22	13	7	10	



5	20·8	1·96	94	80	107	7	152,10 <sup>-6</sup> Mole HCl dazugegeben.
	20·8	1·30	62	98	116	10	
6	24	0·37	15	124	129	blind	
	24·5	0	0	0	0	>	
	24·5	0	0	37	37	>	
	23	0·32	14	102	107	>	
7	21·1	0·89	42	26	38	7	
	21·1	0·52	25	36	43	10	
	22·1	0·08	4	48	49	blind	

124,10<sup>-6</sup> Äquivalente Baryt zum blinden Versuche.

37,10<sup>-6</sup> Äquivalente HCl dazugegeben.

74,10<sup>-6</sup> Äquivalente HCl dazugegeben.

Zur Lösung von Tabelle V 81,10<sup>-6</sup> Mole HCl dazugegeben.

1 Hier und im folgenden stets pro Liter Lösung. Die Verwendung von HCl bedingt keine stärkere Zersetzung als mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beobachtet wird: 86, beziehungsweise 81 mg Radiummetall in je 180 cm<sup>3</sup> normaler JK-Lösungen, von denen die erste in bezug auf HCl, die zweite in bezug auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 55,10<sup>-6</sup> normal war, bewirkten bei 14° nach 21 Stunden eine Zersetzung entsprechend einem Verbrauche von 3·05, beziehungsweise 3·00 cm<sup>3</sup> Th<sub>11</sub> für je 50 cm<sup>3</sup> der ersten, beziehungsweise zweiten Lösung. Für je 50 cm<sup>3</sup> der Lösungen der beiden Blindversuche wurden 1·9 cm<sup>3</sup> Th<sub>11</sub> verbraucht.

Tabelle IX.  
0·1 normale JK-Lösung von Tabelle VII; je 180 *cm*<sup>3</sup> titriert.

Versuch Nr.	Tem- peratur	Zeit	Kubik- zentimeter Th <sub>II</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>II</sub> pro Stunde	(c-N) · 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
					Schluß	Mittel		
1	11°	24	0·13	5·4	14	12	7	
	11	24	0·06	2·5	11	10	10	
2	11	24	0·25	10	34	31	7	
	11	24	0·05	2	40	40	10	
	11	24	0	0	41	41	blind	53·10 <sup>-6</sup> Mole HCl (c) zugesetzt.
3	11	24·6	0·80	35	147	159	7	
	11	24·6	0·46	19	158	165	10	
	11	25	0·21	8	165	168	blind	133·10 <sup>-6</sup> Mole HCl (c) dazu.
4	11	22·7	1·10	48	276	281	7	
	11	22·7	0·37	16	296	301	10	
	11	22	0·1	4	303	304	blind	149·10 <sup>-6</sup> Mole HCl dazu.

5	11°	22.1	1.08	49	528	543	7	266.10 <sup>-6</sup> Mole HCl dazu.
	11	22.1	0.32	14	549	554	10	
	11	22	0.05	2	557	557	blind	
6	11	24	1.46	61	1830	1850	7	1329.10 <sup>-6</sup> Mole HCl dazu.
	11	24	0.40	17	1859	1865	10	
	11	24	0.05	2	1869	1869	blind	
7	25	23.6	1.56	66	1810	1832	7	(zwischen 7 und 10 aufgestellt).
	25	23.1	0.48	21	1840	1846	10	
	25	24	0.22	9	1847	1850	blind	
8	25	21.3	1.94	80	1779	1806	7	(stand neben 10).
	12	24	0.46	19	1819	1826	10	
	12	24	0.18	8	1827	1830	blind	
9	13	23.2	1.61	70	1764	1786	7	(stand neben 7).
	13	24	0.30	12	1800	1804	blind	

Tabelle X.

0·1 normale JK-Lösung bereitet mit im Vakuum (17 mm) ausgekochtem Wasser. Vor Beginn eines jeden neuen Versuches werden die Lösungen im Vakuum (17 mm) abermals ausgekocht. 180 cm<sup>3</sup> titriert.

Versuch Nr.	Tem- peratur	Zeit	Kubik- zentimeter Th <sub>u</sub>	Kubik- millimeter Th <sub>u</sub> pro Stunde	(c--N) 10 <sup>6</sup>		Präparat Nr.	Anmerkung
					Schluß	Mittel		
1	14°	23·4	0	—	0	0	7	53·10 <sup>-6</sup> Mole HCl zugesetzt.
	14	23·4	0	—	0	0	10	
2	14	25	0·15	6	49	51	7	1329·10 <sup>-6</sup> Mole HCl zugesetzt.
	14	25	0	—	53	53	10	
3	14	24	1·50	63	1339	1359	7	
	14	24	0·55	23	1365	1372	10	
	14	24	0·10	4	1377	1378	blind	
4	18	23	1·37	60	1322	1344	7	
	13	23	0·41	18	1349	1355	10	
	13	23	0·05	2	1359	1359	blind	

Tabelle XI.

0·1 normale JK-Lösung bereitet und behandelt wie oben, aber es werden bloß je 10  $cm^3$  Lösung entnommen und mit 0·00159normaler Thiosulfatlösung ( $Th_{II}$ ) titriert. Zur Umrechnung auf Verbrauch für  $Th_{II}$  und 180  $cm^3$  müssen daher die Zahlen dieser Tabelle mit 5·72 multipliziert werden. Es werden 712·10<sup>-6</sup> Mole HCl pro Liter zugesetzt. Versuchstemperatur 16·5 bis 17°. Präparat Nr. 17.

Zeit	Kubikzentimeter $Th_{II}$	Kubikmillimeter		(c-N) 10 <sup>6</sup> Schluß	Anmerkung
		$Th_{II}$ pro Stunde	$Th_{II}$ pro Stunde und 180 $cm^3$		
10·5	0·15	9	51	690	Blind 0.
30·3	0·33	8	46	660	
65	0·50	8	46	630	
88	0·70	8	46	600	Noch 1661·10 <sup>-6</sup> HCl dazu.
110 (22)	0·85	8 (7)	46	2240	
137 (49)	1·08	8 (8)	46	2200	Blind 0; noch 6645·10 <sup>-6</sup> HCl dazu.
159 (22)	1·23	8 (8)	46	7160	

Tabelle XII.

Normale JK-Lösung, sonst wie bei Tabelle XI. Es werden  $767 \cdot 10^{-6}$  Mole HCl pro Liter zugesetzt. Die eingezeichneten Zahlen beziehen sich auf  $\text{Th}_{11}$  und  $180 \text{ cm}^3$ .

Temperatur	Blind				Präparat Nr. 17			Anmerkung
	Zeit	Kubikzentimeter $\text{Th}_{11}$	Kubikmillimeter $\text{Th}_{11}$ pro Stunde	Zeit	Kubikzentimeter $\text{Th}_{11}$	$(c-N) 10^5$	Kubikmillimeter $\text{Th}_{11}$ pro Stunde von der vorhergehenden Tit.	
19°	3·4	0·20	60	3·4	0·55	68	160 (915)	
19·5	27·2	0·56	20	23·8	1·00	63	19 (119)	Blind.
16	48·9	0·60	12	21·4	2·40	38	66 (377)	Präparat wieder hingegeben.
	72	0·65	9	44·5	3·45	25	45 (257)	
17	98	0·53	5	70·5	4·00	14	21 (120)	
	0	4·00		91	4·10	12	5 (29)	
21	20·5	3·80		31·2	4·05	13	—	Blind.
20	52	3·60		54·6	4·10	12	—	Blind.
20				30	4·20	11	3 (17)	Präparat wieder hingegeben.

## B. Versuche mit Jodnatrium.

Tabelle XIII.

Normale JNa-Lösung. Versuchstemperatur  $12^{\circ}$ ; je  $180\text{ cm}^3$  titriert.

Versuch Nr.	Zeit	Kubik- zenti- meter $Th_I$	Kubik- millimeter pro Stunde		$(c-N) \cdot 10^6$		Präparat Nr.	Anmerkung	
			$Th_I$	$Th_{II}$	Schluß	Mittel			
1	47	0	—	—	0	—	7	531. $10^{-6}$ Mole HCl zugesetzt.	
	47	0	—	—	—	—	10		
2	24·5	6·1	249	40	504	517	10		
	24·5	4·35	177	28	512	521	blind I		
	24·5	1·75	72	12	504	517			
									Differenz 10 gegen blind I.

Tabelle XIV.

Normale JNa-Lösung; je  $180\text{ cm}^3$  titriert.

Temperatur	Zeit	Kubik- zenti- meter $Th_{II}$	Kubik- milli- meter $Th_{II}$ pro Stunde	$(c-N) \cdot 10^6$		Präparat Nr.	Anmerkung
				Schluß	Mittel		
$14^{\circ}$	46	0	—	0	—	16	262. $10^{-6}$ Mole HCl zugesetzt.
14	25·5	1·53	60	216	239	16	
	25·5	1·00	39	230	246	blind	
Differenz ..		0·53	21				40. $10^{-6}$ Mole HCl zugesetzt.
14·7	23·6	1·10	47	230	247	16	
14	23·6	0·05	2	261	262	blind	
Differenz ..		1·05	45				40. $10^{-6}$ Mole HCl zugesetzt, Lösung im Vakuum aus- gekocht (17 mm).
15	22	0·2	9	279	282	16	
	47·5	0·48	10	264	272	16	
							Nochm. ausgepumpt.

Tabelle XV.

Zur normalen JNa-Lösung der Tabelle XIV  $[(c-N)10^5 = 27]$  werden  $41 \cdot 10^{-5}$  Mole HCl zugesetzt. Es werden nach der angegebenen Zeit je  $10 \text{ cm}^3$  herauspipettiert und mit  $0\cdot00081$ -normaler Thiosulfatlösung ( $\text{Th}_1$ ) titriert. Zum Vergleiche mit  $\text{Th}_{11}$  und  $180 \text{ cm}^3$  Lösung sind die Zahlen mit  $2\cdot9$  zu multiplizieren. Nach jeder Probeentnahme wird der Rest im Vakuum ( $17 \text{ mm}$ ) ausgekocht.

Versuch Nr.	Temperatur	Zeit	Kubikzentimeter $\text{Th}_1$	Kubikmillimeter $\text{Th}_1$ pro Stunde		$(c-N) \cdot 10^5$	Schlaß	Präparat Nr.
				vom Anfang	von der vorhergehenden Bestimmung			
1	15°	24·2	1·43	60	—	57	blind	
		48·5	1·8	39	15	53	»	
		72	2·08	29	12	51	»	
		97·3	2·2	23	5	50	»	
		167	2·7	16	7	46	»	
		191	2·4	13	—12	48	»	
		215·5	2·15	10	—10	50	»	
264·7	1·43	5	—15	57	»			
2	20	0	2·45	—	—	—	blind, Lösung nicht ausgekocht.	
		39	2·15	— 8	—	—		
		73	1·80	— 9	—10	—		
3	15	24·2	1·78	74	—	53	16	
		48·5	3·5	72	71	39	16	
		72	3·7	51	9	38	16	
		97·3	3·9	40	8	36	16	
		167	4·1	25	4	34	16	
	20	8	3·85	—31	—	37	blind	
		16	15	3·9	3	—	36	16
	45		4·0	3	3	35	16	
	88		4·35	6	8	32	16	
	25		4·00	—14	—	35	blind	
	23·8		4·35	15	—	32	16	
3-1	15	24·2	0·35	15	—	} Differenz zwischen Versuch mit Präparat Nr. 16 und gleichzeitigem Blindversuch.		
		48·5	1·7	35	56			
		72	1·6	22	— 4			
		97·3	1·7	18	— 4			
167	1·4	8	— 6					



Betrachten wir zunächst die Versuche Nr. 3 und 4 der Tabelle I, so finden wir die Wirkung des mehr als dreimal stärkeren Präparates Nr. 2 (348 mg Radiummetall)<sup>1</sup> nur etwa anderthalbmal größer als die des Präparates Nr. 3 (103 mg). Da die Wirkung meist abnimmt, mußte, abgesehen vom Einfluß, den eine mögliche Abnahme der gelösten Luft haben konnte, entweder das bei der Titration gebildete Tetrathionat oder, was wahrscheinlicher war, das bei der Reaktion entstehende Alkali-hydroxyd verzögern. Bezeichnet  $N$  die Normalität jeder dieser Molekelarten, so sinkt bei Präparat Nr. 2 die ausgeschiedene Jodmenge, ausgedrückt in Kubikmillimeter zirka  $\frac{1}{200}$ -normaler Thiosulfatlösung, pro Stunde Versuchsdauer von 42 auf 18, beziehungsweise 16  $\text{mm}^3$ , wenn  $N \cdot 10^6$  im Mittel von 28 auf 93, beziehungsweise 122 steigt, bei Präparat Nr. 3 von 30 auf 13·5  $\text{mm}^3$ , wenn  $N \cdot 10^6$  im Mittel von 20 auf 93 anwächst.

Bei der mit »dreimal destilliertem« Wasser bereiteten Jodkaliumlösung der Versuche der Tabelle II ist die zersetzende Wirkung der Radiumstrahlen geringer. Man findet bei Präparat Nr. 2 28  $\text{mm}^3$  pro Stunde für  $N \cdot 10^6 = 18$ , bei Präparat Nr. 3 im Mittel 19  $\text{mm}^3$  für  $N \cdot 10^6 = 15$ , also auch hier wieder ungefähr das Verhältnis 3 : 2. Für die 28 mg von Präparat Nr. 4 ergeben sich 11 bis 12  $\text{mm}^3$ , also im Vergleiche zu Präparat Nr. 3 hat die zirka dreimal geringere Radiummenge beiläufig wieder zwei Drittel der Wirkung hervorgebracht. Doch sind die für diese schwachen Präparate erhaltenen Zahlen schon recht unsicher, wie denn das Präparat Nr. 9 trotz der dreimal geringeren Radiummenge (10 mg) hier ungefähr die gleiche Wirkung wie Nr. 4 zeigt, was vielleicht zum Teil auf die eingangs erwähnte Störung — Wechselwirkung der Präparate — zurückzuführen sein dürfte.

Die Versuche der Tabelle III zeigen trotz größerer Werte für  $N$  stärkere Einwirkung als die der Tabelle II. Dadurch, daß nach jeder Titrationsreihe sämtliche Lösungen vermischt wurden, ist für einen geringeren Unterschied in der Alkali- und Tetrathionatkonzentration bei den verschiedenen Versuchen gesorgt.

<sup>1</sup> Bezogen auf »Kopf«.

Ziehen wir das Mittel aus den Tabellen I bis III, so erhalten wir:

	Präparat Nr.			
	2	3	4	9
Kubikmillimeter pro Stunde . . .	28	20	13	14
$N \cdot 10^6$ . . . . .	67	48	38	40

Aus den Tabellen IV und VII ersieht man, daß bei 0·1 normaler Jodkaliumlösung die Zersetzung zwar wesentlich geringer ist als bei normaler, aber doch noch lange nicht proportional der Konzentration. Denn man erhält im Mittel:

	Präparat Nr.			
	2	3	4	9
Kubikmillimeter pro Stunde . . .	18 (17) <sup>1</sup>	7 (5)	4	3 (1)
$N \cdot 10^6$ . . . . .	20 (10)	13 (3)	11	10 (9)

Auffallend ist auch, daß das Verhältnis zwischen der Wirkung der verschiedenen Präparate bei normaler und zehntelnormaler Jodkaliumlösung nicht gleich ist. Bei dem stärksten Präparat ist diese Wirkung in der konzentrierteren Lösung nur etwa anderthalbmal größer oder, wenn man den Unterschied der  $N$ -Werte berücksichtigt, höchstens doppelt so groß wie bei der verdünnteren Lösung, während sich für die schwächeren Präparate ein Verhältnis von 1 zu 3 bis 4 ergibt.

Trotzdem nimmt aber auch bei 0·1 normaler JK-Lösung die Zersetzungsgeschwindigkeit immer noch langsamer zu als die Präparatstärke.

Übrigens fand auch Ross<sup>2</sup> beim Studium der Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf Jodkaliumlösungen verschiedener Konzentration, daß verdünntere Lösungen schwächer zersetzt werden als konzentriertere, so z. B. betrug die Zersetzung bei 0·1 normaler JK-Lösung nur zirka 60% der bei normaler JK-Lösung beobachteten. Das Verhältnis wäre also ähnlich wie hier bei dem stärksten Präparate.

Die Tabellen V und VI zeigen die auffallende Erscheinung, daß die Wirkung bei 25° kleiner ist als bei 12° und bei dieser Temperatur jedenfalls nicht größer als bei 7°. Allerdings müssen

<sup>1</sup> Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Tabelle VII.

<sup>2</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 28, 786.

diese Versuche mit denen der Tabelle II verglichen werden, wo gleichfalls mit »dreimal destilliertem« Wasser bereitete Jodkaliumlösung verwendet worden war. Stellt man die Ergebnisse dieser drei Tabellen zusammen und fügt die entsprechenden Werte für  $N \cdot 10^6$  in Klammern hinzu, so erhält man:

		Präparat Nr.			
		2	3	4	9
Kubik-	{	Tab. V 25° ... 20 (15)	11 (18)	5 (6)	2·5 (5)
millimeter		» VI 12 ... 25 (28)	15 (17)	9 (21)	5 (19)
pro Stunde		» II 7 ... 23 (41)	19 (15)	11 (9)	15 (13)

Die Werte für die beiden schwächsten Präparate sind natürlich sehr unsicher, da schon der blinde Versuch bei Tabelle VI  $2 \text{ mm}^3$  pro Stunde ergab. Allerdings stand er neben dem stärksten Präparat und es wäre daher immerhin möglich, daß der größte Teil des absolut genommenen äußerst geringen Umsatzes —  $0 \cdot 1 \text{ cm}^3$  einer  $1/200$ -normalen Thiosulfatlösung für  $180 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit in 44 Stunden — auf Rechnung dieses Präparates zu setzen wäre. Aber selbst wenn man überall den vollen Betrag des blinden Versuches abzieht, ändert das am Verhältnis, außer bei den schwächsten Präparaten, wenig. Man findet für die Tabellen V und VI (im letzteren Falle bei getrennter Aufstellung der Versuche), daß dem dreimal stärkeren Präparat etwa die doppelte Wirkung zukommt.

Nun haben Creighton und Mackenzie<sup>1</sup> die Zersetzung einer  $1/166$ -normalen JK-Lösung in Gegenwart von  $0 \cdot 4$  Molen Schwefelsäure pro Liter unter dem Einflusse von  $5 \text{ mg RaBr}_2$ , das in einem Glasrohr eingeschlossen, sich in 2 bis  $3 \text{ mm}$  Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche befand, beobachtet. Sie verbrauchten bei  $24^\circ$  nach 10 Stunden  $1 \cdot 73$ , nach 21 Stunden  $2 \cdot 10$ , nach 38 Stunden  $2 \cdot 09 \text{ cm}^3$   $1/1250$ -normale Thiosulfatlösung für  $50 \text{ cm}^3$  Jodwasserstoffsäurelösung, während bei  $12^\circ$  nach 10, 18, beziehungsweise 30 Stunden der Verbrauch  $1 \cdot 43$ ,  $2 \cdot 15$ , beziehungsweise  $2 \cdot 55 \text{ cm}^3$  betrug.<sup>2</sup> Demnach fanden sie

<sup>1</sup> American Chemical Journal, 39, 474 (1908).

<sup>2</sup> Zum Vergleiche mit meinen Werten für  $\text{Th}_{11}$  und  $180 \text{ cm}^3$  wären obige Zahlen durch  $1 \cdot 7$  zu dividieren.

bei einer der meinigen ähnlichen Versuchsdauer bei der niedrigeren Temperatur gleichfalls eine etwas größere Zersetzung.

Tabelle VIII beweist die Richtigkeit der früher geäußerten Vermutung, daß der Grund für das Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf einer Versuchsreihe die dabei entstehenden minimalen Alkalimengen sein dürften.

Es werden die Präparate Nr. 7 und 10 benützt mit 80, beziehungsweise 21 mg Ra, die also den Präparaten Nr. 3 und 4 vergleichbar sind. Zusatz von  $4 \cdot 10^{-5}$  Molen HCl pro Liter steigert die Wirkung von Präparat Nr. 10 von 16 auf 23  $mm^2$ , eine Zugabe von  $5 \cdot 10^{-5}$  Äquivalenten Baryt setzt sie auf einen kaum merklichen Betrag (2  $mm^2$ ) herab,  $15 \cdot 10^{-5}$  Mole HCl bewirken sodann eine Erhöhung auf 94  $mm^2$ , während die Neutralisierung der schließlich noch vorhandenen HCl-Menge durch Baryt (Zusatz von zirka  $12 \cdot 10^{-5}$  Äquivalenten) die Wirkung wieder aufhebt. Zugabe von  $8 \cdot 10^{-5}$  Molen HCl bedingt eine Steigerung bei Präparat Nr. 7 (Versuch Nr. 7) von 16 auf 42  $mm^2$ .

Tabelle IX bestätigt zunächst den früheren Befund, daß bei schwächeren Präparaten in neutraler 0·1 normaler Lösung die Zersetzung wesentlich (hier etwa dreimal) langsamer vor sich geht als in normaler Jodkaliumlösung. Zusatz von  $5 \cdot 10^{-5}$  Molen HCl bedingt eine Verdoppelung der pro Stunde ausgeschiedenen Jodmenge und eine weitere Erhöhung der letzteren tritt ein durch Vergrößerung der HCl-Konzentration auf zirka  $3 \cdot 10^{-4}$  Mole, während von da ab die Zersetzungsgeschwindigkeit — zumal wenn man die Wirkung des schwächeren Präparates Nr. 10 in Betracht zieht — ziemlich konstant bleibt oder doch nur sehr mäßig steigt, selbst wenn die Chlorwasserstoffmenge noch auf das Sechsfache vermehrt wird.

Für gleiche HCl-Konzentration (zirka  $15 \cdot 10^{-5}$  Mole) findet man in 0·1 normaler, beziehungsweise in normaler JK-Lösung 35, beziehungsweise 94  $mm^2$  oder nach Abzug der Blindversuche 27 und 79  $mm^2$ , also ebenso wie für neutrale Lösungen ungefähr das Verhältnis 1:3.

Die Geschwindigkeit der Jodabscheidung ist hier bei 25° und bei 11 bis 13° angenähert gleich groß.

Tabelle X zeigt, daß durch Auskochen im Vakuum wenigstens bei 0·1normaler Lösung und schwächerem Präparat die ohnedies geringe Jodabscheidung — entsprechend 0·13  $cm^3$   $\frac{1}{200}$ -normaler Thiosulfatlösung für 180  $cm^3$  und 24 Stunden — aufgehoben werden kann. Dadurch erklären sich wohl auch die starken Schwankungen bei den früheren Versuchen, da naturgemäß die gelöste Luft-, beziehungsweise Sauerstoffmenge bei den verschiedenen Versuchen verschieden war. Zusatz von  $13 \cdot 10^{-4}$  Molen Chlorwasserstoff erhöht indessen die Zersetzungsgeschwindigkeit auf beiläufig den gleichen Betrag wie bei den Versuchen mit nicht ausgekochter Lösung und ähnlicher Salzsäurekonzentration der Tabelle IX.

Der Versuch der Tabelle XI ist mit einem stärkeren Präparat (169 mg Radiummetall) ausgeführt, doch in etwas anderer Art durch Entnahme von Proben, so daß der jeweilige Rest nicht durch Jodnatrium und Tetrathionat, wie bei den früheren Versuchen, verunreinigt wurde. Doch ist hier die Jodabscheidung eher eine geringere, was beweist, daß die erwähnten Verunreinigungen jedenfalls nicht verzögernd wirken. Übrigens sieht man wieder, daß Chlorwasserstoffzusatz nur bis zu einem bestimmten Betrage die Reaktion stark beschleunigt.

In Tabelle XIII fällt zunächst der blinde Versuch auf, der erkennen läßt, daß in schwach angesäuerter normaler Jodkaliumlösung die abgeschiedene Jodmenge zunächst zunimmt, dann aber wieder abnimmt.

Ganz die gleiche Erscheinung ergibt der Versuch 1 der Tabelle XV mit normaler Jodnatriumlösung. Eine ähnliche Beobachtung haben auch Creighton und Mackenzie<sup>1</sup> bei ganz verdünnten, stark schwefelsauren Jodwasserstofflösungen gemacht, wenigstens dann, wenn sie Wasser von einer Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-6}$  reziproken Ohm verwendeten.

Ein Vergleich der Tabelle XII einerseits, X und XI andererseits deutet daraufhin, daß bei diesem stärkeren Präparat der Unterschied zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit in 0·1-normaler und 1·0normaler JK-Lösung in saurer Lösung größer sein dürfte als in neutraler. Allerdings nimmt die Zersetzungs-

---

<sup>1</sup> L. c.

geschwindigkeit rasch ab und es macht den Eindruck, als ob man sich einem Gleichgewichte näherte, doch kann diese Abnahme vielleicht auch durch den starken Rückgang der Chlorwasserstoffkonzentration, bedingt durch den beträchtlichen Umsatz, erklärt werden.

Die Versuche mit normaler JNa-Lösung zeigen eine geringere Zersetzungsgeschwindigkeit als die mit JK-Lösung. Ohne Chlorwasserstoffzusatz läßt sich nach 46 bis 47 Stunden weder mit 80 noch mit 139 *mg* Ra eine Einwirkung erkennen, während in 180 *cm*<sup>3</sup> normaler Jodkaliumlösung nach dieser Zeit bei Anwesenheit von 103 *mg* Ra bereits 0·9 *cm*<sup>3</sup> <sup>1</sup>/<sub>200</sub>-normale Thiosulfatlösung für die ausgeschiedene Jodmenge verbraucht wurden.

Wie zu erwarten, wird auch hier durch Zusatz von Chlorwasserstoff die Reaktion sehr stark beschleunigt und erreicht, wenn man nur die Differenz gegen den Blindversuch berechnet, ungefähr den für 0·1 normale Jodkaliumlösung und gleiche Chlorwasserstoffkonzentration ermittelten Betrag. Durch Auskochen der Lösung wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beträchtlich herabgesetzt.

Ein Vergleich zwischen den analog und mit ungefähr gleich starken Präparaten durchgeführten Versuchen der Tabellen XII und XV zeigt den Unterschied zwischen der Einwirkung auf normale Jodkalium- und Jodnatriumlösung. Bedeuten die Zahlen in Klammern die mittleren Chlorwasserstoffkonzentrationen in Molen pro 10<sup>5</sup> Liter, so betrug der Verbrauch für 10 *cm*<sup>3</sup> nach

44·5 Stunden bei normaler

Jodkaliumlösung . . . . . 2·45 *cm*<sup>3</sup> Th<sub>III</sub> = 4·84 *cm*<sup>3</sup> Th<sub>I</sub> (44),

48·5 Stunden bei normaler

Jodnatriumlösung . . . . . 3·5 *cm*<sup>3</sup> Th<sub>I</sub> (54),

91 Stunden bei normaler Jod-

kaliumlösung . . . . . 3·10 *cm*<sup>3</sup> Th<sub>III</sub> = 6·13 *cm*<sup>3</sup> Th<sub>I</sub> (38),

97 Stunden bei normaler Jod-

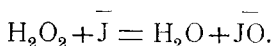
natriumlösung . . . . . 3·9 *cm*<sup>3</sup> Th<sub>I</sub> (52).

Und die Geschwindigkeiten, ausgedrückt in Kubikmillimeter Th<sub>I</sub>, sind für Jodkalium

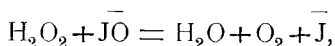
316 (73), 130 (51), 109 (44), 84 (38) und 68 (37),  
für Jodnatrium  
74 (61), 72 (54), 51 (53), 40 (52).

### III. Über den Mechanismus der Reaktion.

Man kann sich die Frage vorlegen, ob es sich bei der Zersetzung der Jodide unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen ganz oder zum Teile nur um eine sekundäre Reaktion handelt, bedingt durch die primär erfolgte Bildung von Wasserstoffsperoxyd,<sup>1</sup> das ja, wie zuerst Kernbaum<sup>2</sup> nachgewiesen hat und ich<sup>3</sup> bestätigen konnte, unter diesen Umständen entsteht, und zwar in einer Menge, die wenigstens der Größenordnung nach mit dem Betrage der Zersetzung, um die es sich hier handelt, vergleichbar ist. Denn ich fand mit 175 mg, beziehungsweise 239 mg Radiummetall, bezogen auf »Kopf«, in 180 cm<sup>3</sup> Lösung Bildung von  $\frac{1}{10000}$  bis  $\frac{1}{16000}$  Millimolen Wasserstoffsperoxyd pro Stunde, was also in die äquivalente Jodmenge umgerechnet, einem Verbrauche von 40, beziehungsweise 25 mm<sup>3</sup> Th<sub>II</sub> entsprechen würde. Doch reagiert, wie Schöne,<sup>4</sup> Bredig und Walton,<sup>5</sup> Noyes und Scott<sup>6</sup> und Brode<sup>7</sup> zeigen konnten, Wasserstoffsperoxyd mit Jodiden in ursprünglich neutraler Lösung ganz anders als in saurer. In beiden Fällen ist wohl die erste unmeßbar schnelle Phase der Reaktion die gleiche:



Aber in neutraler Lösung erfolgt sodann die mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehende Reaktion



<sup>1</sup> Vergl. auch S. C. Lind, *Le Radium*, 8, 289 (1911).

<sup>2</sup> *Le Radium*, 1910, 242.

<sup>3</sup> L. c.

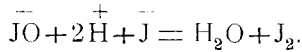
<sup>4</sup> *Liebig's Annalen*, 195, 225.

<sup>5</sup> *Zeitschr. für Elektrochemie*, 9, 114 (1903), und *Zeitschr. für physik. Chemie*, 47, 185 (1904).

<sup>6</sup> *Zeitschr. für physik. Chemie*, 18, 118 (1895), und 19, 602 (1896).

<sup>7</sup> *Zeitschr. für physik. Chemie*, 49, 208 (1904).

wodurch also die Jodionen wieder zurückgebildet werden, während in saurer Lösung die nachstehende Reaktion sich abspielt:



Es wird demnach nur in saurer Lösung für jedes Wasserstoffsuperoxydmolekül, das zerfällt, die äquivalente Menge Jod, ein Molekül, ausgeschieden, während in ursprünglich neutraler Lösung theoretisch überhaupt kein Jod ausgeschieden werden sollte, jedenfalls aber nach dem Befunde Schöne's die Zersetzung des Jodkaliums im Verhältnis zur zersetzten Wasserstoffsuperoxydmenge gering ist. Es kann daher die sekundäre Zersetzung des Jodids durch in der Radiumstrahlung entstandenes Wasserstoffsuperoxyd wesentlich nur in der sauren, nicht aber in der ursprünglich neutralen Lösung in Betracht kommen, ein Umstand, der wenigstens zum Teil die Vergrößerung der Zersetzungsgeschwindigkeit beim Ansäuern der Lösung erklärt. Doch kann die indirekte Zersetzung auch in saurer Lösung nicht die Hauptreaktion darstellen, sonst wäre bei der relativ großen Geschwindigkeit, mit der Wasserstoffsuperoxyd mit Jodiden reagiert, die beobachtete Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Konzentration und Natur des Jodsalzes unverständlich.

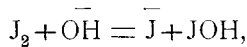
Ein weiterer Grund, weshalb in saurer Lösung eine größere Zersetzungsgeschwindigkeit gefunden wird als in ursprünglich neutraler, kann in folgendem liegen: Bekanntlich muß eine ursprünglich neutrale Lösung durch Zersetzung von Jodkalium unter Jodabscheidung alkalisch werden. Jod und Alkali aber können dann unter Hypojoditbildung aufeinander wirken, so daß die durch Titration mit Thiosulfat ermittelte Jodmenge kleiner ist als der wirklich zersetzten Jodkaliummenge entspricht. So haben Foerster und Gyr<sup>1</sup> gleiche Volumina normaler Jodkaliumlösung, von denen eine in bezug auf Jod, die andere in bezug auf Alkali 0·02 normal war, miteinander vermischt und gefunden, daß 2 cm<sup>3</sup> dieser Mischung nach

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 9, 1 (1903).



5 Stunden und später nur  $0.8 \text{ cm}^3$   $0.01$ normaler Thiosulfatlösung und  $0.8 \text{ cm}^3$   $0.01$ normaler Salzsäure verbrauchten.

Der gleiche Versuch, mit  $0.1$ normaler Jodkaliumlösung ausgeführt, ergab eine noch größere Abnahme an freiem Jod, nämlich nach 2 Tagen nur mehr  $0.2 \text{ cm}^3$  Verbrauch an  $0.01$ -normalem Thiosulfat, beziehungsweise Chlorwasserstoff, was nach den Ausführungen der Verfasser im Einklang mit der Theorie steht. Denn die Wechselwirkung zwischen Jod und Alkali erfolgt nach der Gleichung



also

$$\frac{C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{J}^-} \cdot C_{\text{JOH}}} = K.$$

Es muß daher eine Abnahme der Jodionenkonzentration auch eine Abnahme der Konzentration von freiem Jod und Alkali bedingen.

Um nun zu sehen, wieweit dieser Fehler bei meinen Versuchen und den noch viel geringeren Jod- und Alkalikonzentrationen, um die es sich hier handelte, in Betracht kommen konnte, wurde eine bereits mehrfach zu meinen Versuchen verwendete normale Jodkaliumlösung mit gewöhnlichem destillierten Wasser im Verhältnis 1 : 10 verdünnt und soviel Alkali zugefügt, daß  $100 \text{ cm}^3$  dieser  $0.1$ normalen JK-Lösung mit Phenolphthaleïn als Indikator  $2.10 \text{ cm}^3$   $0.01$ normales HCl verbrauchten. Zu  $200 \text{ cm}^3$  dieser Mischung wurden nun  $4.50 \text{ cm}^3$   $0.00948$ normaler Jodlösung hinzugefügt und nach 22 Stunden wurden je  $50 \text{ cm}^3$  dieser Mischung mit folgendem Ergebnis titriert:

Anmerkung	Verbrauchte Kubikzentimeter			
	0.00140 normales Thiosulfat		0.01normales HCl	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Ursprüngliche Lösung titriert.	6.6	} 7.4	} 0.9	} 1.04
Neutralisierte >	6.8			
Mit $1.2 \text{ cm}^3$ $0.01$ norm. HCl versetzte Lösung titriert . . .	7.0			
	6.9			

Ferner wurden je  $100\text{ cm}^3$  mit »dreimal destilliertem« Wasser bereiteter  $0\cdot1$ normalen JK-Lösungen, von denen die eine in bezug auf Jod — Verbrauch für  $50\text{ cm}^3$   $6\cdot1\text{ cm}^3$  obiger Thiosulfatlösung — die andere in bezug auf freies Alkali  $0\cdot00017$ normal war, vermischt. Nach 10 Minuten wurden für  $50\text{ cm}^3$  der Mischung  $2\cdot4\text{ cm}^3$  Thiosulfat (berechnet  $3\cdot05\text{ cm}^3$ ) und  $0\cdot2\text{ cm}^3$   $0\cdot01$ normales HCl (berechnet  $0\cdot4\text{ cm}^3$ ) verbraucht, nach 21 Stunden  $2\cdot5\text{ cm}^3$  Thiosulfat.<sup>1</sup>

Es kommt also bei meinen Versuchen selbst bei zehntelnormaler Jodkaliumkonzentration der oben erwähnte Fehler noch nicht sehr stark in Betracht.

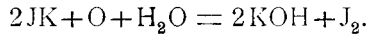
Die sehr große Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Jodidkonzentration sowohl in saurer als auch in ursprünglich neutraler Lösung kann wenigstens für letztere nicht durch die gleichzeitige sekundäre Zersetzung des Jodids durch primär entstandenes Wasserstoffsperoxyd erklärt werden. Letztere Reaktion kann allerdings, wie bereits bemerkt, in saurer Lösung eine Rolle spielen. Doch wird bei normaler Jodidkonzentration selbst mit schwächeren Präparaten nur etwa die dreifache<sup>2</sup> Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet als in  $0\cdot1$ normaler Lösung. Man müßte daher, um diese Abweichung von der Proportionalität erklären zu können, annehmen, daß in der  $0\cdot1$ normalen Lösung

<sup>1</sup> Eine Abnahme des mit Thiosulfat titrierbaren Jods kann man auch beim Verdünnen einer sehr verdünnten Jod-Jodkaliumlösung mit reinem Wasser beobachten: Je  $0\cdot5\text{ cm}^3$  einer  $0\cdot00948$ normalen Jodlösung verbrauchten ohne Wasserzusatz titriert  $3\cdot37$ ,  $3\cdot35$ ,  $3\cdot35$ ,  $3\cdot3\text{ cm}^3$  Thiosulfatlösung. Wurden dagegen  $1\cdot6\text{ cm}^3$  obiger Lösung mit »dreimal destilliertem« Wasser auf  $160\text{ cm}^3$  verdünnt, so verbrauchten je  $50\text{ cm}^3$  dieser Lösung nur  $2\cdot6$ ,  $2\cdot65$ ,  $2\cdot6\text{ cm}^3$  obiger Thiosulfatlösung. Wurde dagegen statt Wasser  $0\cdot1$ normale JK-Lösung zum Verdünnen benutzt oder am Ende der Titration JK zugesetzt, so betrug der Verbrauch für  $50\text{ cm}^3$  wieder  $3\cdot25\text{ cm}^3$ . Indessen findet auch beim Verdünnen mit schwach salzsaurem Wasser ein solcher Minderverbrauch statt ( $2\cdot6\text{ cm}^3$ ), ebenso wenn man statt mit Wasser mit Alkohol verdünnt.

<sup>2</sup> Infolge des oben besprochenen Fehlers muß bei den Versuchen mit ursprünglich neutraler Lösung die wirkliche Abweichung von der Proportionalität noch etwas größer sein als aus den Tabellen hervorgeht. Denn nach den obigen Ausführungen ist der durch die erwähnte Nebenreaktion bedingte Verlust an freiem Jod in zehntelnormalen Jodkaliumlösungen größer als in normalen.

etwa drei Viertel der Zersetzung sekundär, d. h. durch Wasserstoffsperoxyd erfolgt, was für saure Lösungen schon unwahrscheinlich wäre, für ursprünglich neutrale, aber mit Rücksicht auf die erwähnte Beobachtung Schöne's, daß da die Zersetzung des Jodkaliums im Verhältnis zur zersetzten Wasserstoffsperoxydmenge gering sei, wohl ausgeschlossen sein dürfte.<sup>1</sup>

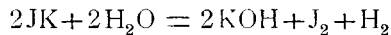
Als Hauptreaktion wird man jedenfalls eine durch Anwesenheit von Wasserstoffionen bis zu einem gewissen Grade beschleunigte direkte Einwirkung der Strahlen annehmen müssen, die vielleicht zum Teil, wie man für die Zersetzung im Lichte annimmt, unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes erfolgen dürfte, also nach der Gleichung



Darauf deutet der bisweilen beobachtete Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Auskochen der Lösung im Vakuum.

Die beobachtete Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Natur der Jodide würde dafür sprechen, daß die Einwirkung auf den nicht dissoziierten Anteil erfolgt, wobei dann freilich die erwähnte Abweichung von der Proportionalität noch größer würde als bei einer Einwirkung auf die Jodionen.

Bei der direkten Zersetzung ohne Beteiligung von Luftsauerstoff wäre zu erwarten, daß gemäß der Gleichung



sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung eine der zersetzten Jodmenge äquivalente Wasserstoffmenge entwickelt wird.

#### IV. Zusammenfassung.

Es wird der Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Jodkalium und Jodnatrium bei Lichtabschluß sowohl in neutralen als auch in

---

<sup>1</sup> Gegen eine verschiedene Erklärung dieser Erscheinung in saurer und ursprünglich neutraler Lösung spricht der Umstand, daß diese Abweichung hier wie dort wenigstens angenähert gleich groß gefunden wurde.

sauren Lösungen von verschiedener Konzentration untersucht und in beiden Fällen beim ersteren Salze größer als beim letzteren gefunden. Auch zeigt sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit wachsender Salzkonzentration zunimmt, aber weit weniger als der letzteren entspricht, ganz analog wie bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte.

Es wird gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz minimaler Säuremengen eine sehr bedeutende Erhöhung erfährt, jedoch von einer bestimmten Säurekonzentration an nur mehr langsam gesteigert wird.

Es wird gezeigt, daß, ähnlich wie bei der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd, die Wirkung mit wachsender Stärke des Präparates wächst, jedoch langsamer als letztere.

Analog dem Befunde von Creighton und Mackenzie mit Jodwasserstofflösungen wird auch bei neutralen, normalen Jodkaliumlösungen bei 25° nach etwa einem Tage eine etwas kleinere Zersetzung gefunden als bei 12° und bei 7°.

Es werden verschiedene Reaktionsmöglichkeiten diskutiert und es als wahrscheinlich hingestellt, daß die Hauptreaktion eine direkte Einwirkung der Radiumstrahlen auf die nicht-dissoziierten Jodalkalimoleküle bildet.