

Mitteilungen aus dem Institute für Radium- forschung.

XL.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 6. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf die Jodide der alkalischen Erden

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Im Anschluß an meine Versuche über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf Alkalijodide¹ erschien es wünschenswert, auch das diesbezügliche Verhalten der Jodide der alkalischen Erden zu untersuchen.² Während sich aber die früheren Untersuchungen ausschließlich auf wässrige Lösungen beschränkten, gelangte jetzt in einem Falle auch eine absolut alkoholische Lösung zur Anwendung, was mit Rücksicht darauf, daß hier Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und sekundäre Jodidzerersetzung durch diese primär entstandene Verbindung ausgeschlossen war, einiges Interesse bot.

Die Versuchsanordnung war der bei den Alkalijodiden beschriebenen analog. Statt der dort erwähnten Pulvergläser gelangten in einigen Fällen auch gedämpfte, mit eingeriebenen Glasstopfen versehene Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm^3 Inhalt zur Verwendung. Zur Bereitung der wässrigen Jodidlösungen wurde das früher³ beschriebene, dreimal destillierte Wasser benutzt. Vor ihrer ersten Verwendung wurden die

¹ Wiener Berichte, CXX, Abt. IIa, 1373 (1911).

² Zumal ja Radium selbst dieser Gruppe angehört.

³ Ebenda, CXX, Abt. IIa, 1227 (1911).

Jodidlösungen (auch die alkoholische) durch etwa 5 Minuten mit der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, um größere Unterschiede in der Menge des gelösten Luftsauerstoffes, wie sie etwa durch die verschiedene Korngröße des aufgelösten Salzes bedingt sein mochten, zu vermeiden. Doch kamen die Lösungen beim Einfüllen in die Versuchsgefäße sowie auch im Verlaufe des Versuches selbst genügend mit Luft in Berührung, so daß diesbezüglich kein wesentlicher Unterschied gegenüber den früher beschriebenen Versuchen bestand.

Um den Fortschritt der Reaktion zu verfolgen, wurden von Zeit zu Zeit Proben von je 25 cm^3 — wo nicht eine andere Angabe gemacht ist — der Versuchslösung entnommen und mit 0.00410 normaler Natriumthiosulfatlösung titriert.

Es gelangten die nachstehenden Radiumpräparate zur Verwendung:

Präparat Nummer	Anion	Gewichte in Milligramm		
		Radium-Bariumsalz	nach der γ -Strahlenmethode bezogen auf den Wiener Radiumstandard	
			Radiummetall	Radiumsalz ¹
20	Cl	228	67.8	89.0
36	Cl	336.7	186.5	245.0
37	CO ₃	347.8	142.3	187.0
»Köpf«	Cl	118.7	80.5	105.8

In den nachstehenden Tabellen sind unter HCl und Ba(OH)₂ 0.1280 normale Lösungen verstanden;² z gibt die seit Versuchsbeginn, beziehungsweise die seit einer in den Tabellen erwähnten Versuchsänderung verstrichene Zeit in Stunden an; unter Th sind die Kubikzentimeter der oben erwähnten Thiosulfatlösung angeführt, die zur Entfärbung — es wurde durchwegs ohne Anwendung von Stärke als Indikator titriert — von 25 cm^3 der Versuchslösung benötigt wurden; die so erhaltenen

¹ Berechnet mit dem Werte 226.0 für das Atomgewicht des Radiums.

² Wo nicht ausdrücklich ein anderer Titer angegeben ist.

Werte sind zum besseren Vergleiche mit den Versuchen mit den Alkalijodiden auf 180 cm^3 Lösung und Kubikmillimeter 0.00504 normale Thiosulfatlösung pro Stunde Versuchsdauer umgerechnet; diese letzteren Zahlen finden sich nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den jeweiligen Blindversuch, beziehungsweise für die Zeit $z = 0$ unter der Rubrik » $\frac{mm^3}{z}$ Th_{II} für 180 cm^3 «.¹

Wo neutrale Lösungen untersucht wurden, erfolgte, wenn nichts anderes angegeben ist, die Titration stets zunächst in diesen; dann erst wurde, wie in den Tabellen angegeben, zumeist mit 0.5 cm^3 obiger Salzsäure angesäuert und die nach einigem Stehen im zerstreuten Tageslicht etwa entstandene Gelbfärbung durch neuerlichen Zusatz von Thiosulfatlösung beseitigt. In den Tabellen ist unter *Th* stets der Gesamtverbrauch an letzterer verstanden, also zuzüglich der zur Entfärbung der neutralen Lösung benötigten Menge.

Die Versuchslösungen befanden sich während der ganzen Versuchsdauer, wo nichts anderes angegeben ist, im Instituts-keller in der Radiumkammer, vor Licht geschützt und so weit von fremden Präparaten entfernt, daß eine merkliche Beeinflussung durch letztere nicht stattfinden konnte.

¹ In den entsprechenden Rubriken bei den Tabellen für die Alkalijodide ist der Verbrauch für den Blindversuch nicht abgezogen.

Tabelle I.

Normale, neutrale BaJ_2 -Lösung.

Kubik- zenti- meter Lösung	z	t°	Prä- parat	Minuten nach dem Ansäuern mit $0.5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$	Gesamt- ver- brauch Th	$\frac{\text{mm}^3 \text{ Th}_{\text{II}}}{z}$	Kubik- zenti- meter $\text{Ba}(\text{OH})_2$
						für 180 cm^3	
175	0	16°		—	0.12	—	—
				4	0.12	—	0.47
150	68	16°	Nr. 37	—	0.55	37	—
				40	0.58	—	—
				70	0.60	—	0.49
125	187.3	10°		—	1.30	37	—
				90	1.33	—	0.45
100	308	10°	Nr. 36	—	1.81	32	—
				60	1.84	—	0.44
75	428	10°		—	2.53	33	—
				60	2.55	—	0.42
50	550		Nr. 37	—	3.47	36	—
				50	3.52	—	—
	552 ¹			2	3.53	36	—
				32	3.56	—	0.45

¹ Der Rest der ursprünglichen Lösung, der durch 550 Stunden als Blindversuch bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt worden war, zeigte nach dieser Zeit keine Gelbfärbung mehr; 25 cm^3 davon wurden mit $0.5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ versetzt; nach einer Stunde im zerstreuten Tageslichte wurden $0.11 \text{ cm}^3 \text{ Th}$ und zum Zurücktitrieren der zugesetzten HCl $0.46 \text{ cm}^3 \text{ Ba}(\text{OH})_2$ verbraucht.

Tabelle II.
Normale, neutrale SrJ_2 -Lösung.

Kubik- zenti- meter Lösung	z	t°	Prä- parat	Minuten nach dem Ansäuern mit 0.5 cm^3 HCl	Gesamt- verbrauch Th	$\frac{\text{mm}^3 \text{ Th}_{\text{II}}}{z}$ für 180 cm^3	Kubik- zenti- meter $\text{Ba}(\text{OH})_2$
175	0	16°		—	0.67	—	—
				2	0.67	—	0.45
				1	0.67	—	—
				5	0.9	—	—
				11	1.2	—	—
150	187.2	10°	Nr. 36	33	1.35	—	—
				80	1.40	(66) ⁴	0.40
				—	0.67 ¹	—	—
				1	1.19	—	—
				2	1.86	—	—
125	308	10°		4	2.02	—	—
				20	2.85	—	—
				41	3.20	—	—
				95	3.45	(88) ⁴	0.36
				—	0.95 ¹	5.5 (16) ⁴	—
100	428	10°	Nr. 37	2	3.55	—	—
				5	4.15	—	—
				10	4.75	—	—
				20	5.35	—	—
				40	5.70	—	—
75	550^2	10°	Nr. 36	60	5.85	(99) ⁴	0.27
				—	1.38 ¹	10.5 (17) ⁴	—
				2	6.61	—	—
				5	8.21	—	—
				10	9.33	—	—
75	550^2	10°	Nr. 36	20	10.35	—	—
				40	11.23	—	—
				60	11.48	(149) ⁴	0.13
				—	2.05 ¹	15.5 (20) ⁴	—
				2	9.0	(9.9) ³	—
				5	10.83	(11.2) ³	—
				10	11.88	(11.9) ³	—
20	12.53	(12.4) ³	—				
40	12.83	(12.8) ³	—				
60	12.93	(131) ⁴	0.10, 0.09				

¹ Nach einer Stunde im zerstreuten Tageslichte noch farblos.

² 25 cm^3 der ursprünglichen Lösung, die durch 550 Stunden bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt worden war, verbrauchten $0.13 \text{ cm}^3 \text{ Th}$; eine Stunde nach dem Ansäuern mit 0.5 cm^3 HCl betrug der Gesamtverbrauch 0.63 cm^3 und zum Zurücktitrieren der zugesetzten HCl wurden $0.42 \text{ cm}^3 \text{ Ba}(\text{OH})_2$ verbraucht.

³ Vor dem Th -Zusatze mit 0.5 cm^3 HCl versetzt; 10 cm^3 obiger Lösung mit 2 cm^3 HCl versetzt, verbrauchen nach 40 Minuten 4.65 cm^3 , nach 65 Minuten $6.70 \text{ cm}^3 \text{ Th}$.

⁴ Nach Abzug des Blindversuches.

⁵ Nach Abzug des Verbrauches $z = 0$.

Tabelle III.

Zehntelnormale BaJ_2 -Lösung, die ursprünglich $56 \cdot 10^{-5}$ Mole HCl im Liter enthielt und vor dem Einlegen des Radiumpräparates Nr. 37 durch 5 Stunden im Vakuum (15 mm) gestanden war. Es wird das Gefäß benutzt, in dem der Versuch der Tabelle II (SrJ_2) ausgeführt worden war.

Die Versuchstemperatur beträgt 6 bis 9°.

Kubikzenti- meter Lösung	z	Gesamt- ver- brauch Th	Anmerkung	$mm^3 Th_{II}$	Kubik- zenti- meter 0·0860- normale Ba(OH) ₂	
				z für 180 cm^3		
170	0	0·03	—	—	0·17	
	65·2	0·60	1 ^h nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	51	0·15	
145	113·2	0·90	1 ^h nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	45	0·15	
120	161·2	1·10	2 ^h nach Zusatz von 2 cm^3 HCl unverändert.	38 (36) ¹	—	
95	209·7	1·42	1 ^h nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	39 (37) ¹	—	
		0·10	Für Blindversuch nach 211 ^h .	2	—	
80			Versuchslösung und Blind- versuch werden an HCl 0·0162 normal gemacht; an BaJ_2 sind sie nun- mehr 0·087 normal.			
	(256·6) 46·9 ²	(2·08) 0·66 ²	1 ^h nach Zusatz von 10 cm^3 HCl unverändert.	90 ³	4·7	
55	(305·3) 95·6 ²	(2·82) 1·40 ² (2·85) 1·43 ²	—	90 ³	4·7	
	—	(0·20)	Für Blindversuch nach 96 ^h (307) ^h .		7 ⁴	4·6

1 Nach Abzug des Blindversuches.
2 Seit dem stärkeren Ansäuern.
3 Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des Zuwachses beim Blindversuch unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.
4 Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Tabelle IV.

Zehntelnormale SrJ_2 -Lösung, die ursprünglich $56 \cdot 10^{-5}$ Mole HCl im Liter enthielt und vor dem Einlegen des Radiumpräparates Nr. 36 durch 5 Stunden im Vakuum (15 mm) gestanden war. Es wird das Gefäß benutzt, in dem der Versuch der Tabelle I (BaJ_2) ausgeführt worden war.

Die Versuchstemperatur beträgt 6 bis 9° .

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch Th	Minuten nach weiterem HCl-Zusatz	$\frac{\text{mm}^3 \text{Th}_{II}}{z}$ für 180 cm^3 , nach Abzug des Blindversuches	Kubikzentimeter 0·0860-normale $\text{Ba}(\text{OH})_2$				
170	0	—	—	—	0·18				
	65·2	2·10	—	173 ¹	0·08				
		2·13 ¹	—	—	—	—			
145	113·2	2·16	60 (1 cm^3 HCl)	—	—				
		2·80	—	136	0·03				
120	161·2	3·30	70 (0·5 cm^3 HCl)	162	—				
		3·33	140	163	—				
95	209·7	2·90	—	—	—				
		4·00	30 (0·5 cm^3 HCl)	139	—				
		4·05	70	—	—				
80	209·7	4·08	160 (2 + 0·5 cm^3 HCl)	142	—				
		2·95	—	—	—				
		4·55	30 (0·5 cm^3 HCl)	122	—				
		4·70	60 (2 + 0·5 cm^3 HCl)	126	—				
		0·18	Für Blindversuch nach 211 ^b .	5	—				
55	95·6	0·70	Versuchslösung und Blindversuch werden nunmehr an HCl 0·0162 normal gemacht, an SrJ_2 0·087 normal.	224 ²	—				
			(256·6)			6·17 ¹	—	146 ²	4·6
			46·9			6·17	96 (10 cm^3 HCl)		
(305·3)	7·05 ¹	—	33 ²	4·6					
95·6	7·03 ¹	—			Für Blindversuch nach 96 (307) ^b .	—			

¹ Nach einstündigem Stehen im zerstreuten Tageslicht unverändert.

² Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Zuwachses beim Blindversuch unter Berücksichtigung der Volumvermehrung und Benutzung des Wertes 4·70 für 209·7 Stunden.

Tabelle V.

Normale BaJ_2 -Lösung, die ursprünglich $4 \cdot 10^{-4}$ Mole HCl im Liter enthält.

Versuchstemperatur 6 bis 9° . Präparat Nr. 37.

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch Th	Anmerkung	$\frac{mm^3 Th_{II}}{z}$ für $180^3 cm^3$ nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Anteils des Blindversuches	Kubikzentimeter $0 \cdot 086$ -normale BaOH		
153	23	0·55	30 ^m nach Zusatz von $1 cm^3$ HCl unverändert.	135	0·11		
128		0·90	40 ^m nach Zusatz von $2 cm^3$ HCl unverändert.	108	—		
103	46·7	1·40	—	80	—		
		1·43	40 ^m nach Zusatz von $2 cm^3$ HCl.	—	—		
78	95·5	1·81	1 ^h nach Zusatz von $2 cm^3$ HCl unverändert.	69	0·03		
		0·18	Für Blindversuch nach 189 ^h .	6	0·10		
63	(188·1) 46·1	4·05	Versuchslösung und Blindversuch werden an HCl $0 \cdot 0189$ -, an BaJ_2 $0 \cdot 8$ normal gemacht.	257 ¹	5·5		
		4·07					
		0·70	Für Blindversuch nach 48·3 (237·3) ^h .			67 ¹	—

¹ Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des Zuwachses beim Blindversuch unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Tabelle VI.

Normale MgJ_2 -Lösung, zur Neutralisierung von 25 cm^3 waren 0.77 cm^3 HCl erforderlich, es wird von letzterer noch so viel zugesetzt, daß die Lösung 4.10^{-4} Mole HCl im Liter enthält.

Versuchstemperatur 6 bis 9° . Radiumpräparat Nr. 36.

Kubikzenti- meter Lösung	z	Gesamt- ver- brauch Th	Anmerkung	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchs- dauer entspre- chenden Anteils des Blind- versuches	Kubik- zenti- meter 0.0860 - normale $Ba(OH)_2$					
161	23	0.40	30 ^m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverän- dert.	99	—					
136		0.60	40 ^m nach Zusatz von 2 cm^3 HCl unverän- dert.	73	—					
111	46.8	0.60	40 ^m nach Zusatz von 2 cm^3 HCl unverän- dert.	73	—					
86	95.5	0.78	—	45	0.10					
		0.84	40 ^m nach Zusatz von 2 cm^3 HCl.	—	—					
73	142	0.95	—	36	0.07					
		1.00	1 ^h nach Zusatz von 2 cm HCl.	—	—					
		0.10	Für Blindversuch nach 189 ^h .	3	0.12					
73	142	0.10	Es werden die Ver- suchslösung und die des Blindversuches mit so viel HCl ver- setzt, daß sie an letzterer 0.0195 -, an MgJ_2 0.8 normal sind.	3	0.12					
						(188.1)	3.50	—	285 ¹	5.55
						46.1	3.50	—		
							0.50	Für Blindversuch nach 48.3 (237.3) ^h .	51	—

¹ Es ist bloß der nach Zusatz der größeren HCl-Menge eingetretene Zuwachs — unter Berücksichtigung der Volumvermehrung — nach Abzug des betreffenden Zuwachses für den Blindversuch berücksichtigt.

Tabelle VII.

0·64normale, ausgepumpte, neutrale SrJ_2 -Lösung, bereitet aus frisch umkrystallisiertem Salze; Präparat Nr. 20.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch Th	Minuten nach dem Ansäuern mit $0\cdot5\text{ cm}^3\text{ HCl}$	$\frac{\text{mm}^3\text{ Th}_{II}}{z}$ nach Abzug des Verbrauches für den Blindversuch
80	118·7	5°	0·50	—	21
			0·70	2	—
			0·75	5	—
			0·80	10	—
			0·95	20	—
			1·05	40	—
			1·15	60	53
			1·43	Nach 23 ^h im Dunkeln.	—
55	310 ^h		0·90 0·93	—	16
			1·40 1·60	5	—
			1·70 1·70	10	—
			1·82 1·92	20	—
			1·97 2·07	41	—
			2·07 2·17	61	39
			2·30 2·45	Nach 23·5 ^h im Dunkeln.	—
			0·08	Für den Blindversuch nach 310 ^h .	2
			0·30	45 ^m nach dem Ansäuern mit $0\cdot5\text{ cm}^3\text{ HCl}$.	6

Tabelle VIII.

0·555 normale, aus frisch umkrystallisiertem SrJ_2 bereite Lösung, die vor Zusatz des Radiumpräparates »Kopf« durch 24 Stunden unter Vakuum (15 mm) gestanden war und $56 \cdot 10^{-5}$ Mole HCl im Liter enthielt.

Versuchstemperatur 4°.

Kubikzenti- meter Lösung	z	Gesamt- ver- brauch Th	Anmerkung	Kubik- zenti- meter 0·07538- normale $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\frac{\text{mm}^3 \text{Th}_{\text{II}}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchs- dauer entspre- chenden Ver- brauches für den Blind- versuch
150	0	0·92	—	0·17	—
	23·8	1·87	—	—	158
125		1·92	23 ^m nach Zusatz von 0·5 cm^3 HCl.	—	—
	73·6	3·16 ¹	—	—	103
100		3·50	13 ^m nach Zusatz von 0·5 cm^3 HCl.	—	130
		1·87	Für Blindversuch nach 74 ^h bei 16°.	—	75
	120·7	3·25	—	—	17
85		3·33	Nach 1 ^h im zerstreuten Tageslichte.	—	23
		4·00	18 ^m nach Zusatz von 0·5 cm^3 HCl.	—	55
		5·00	Nach 23 ^h im Dunkeln.	—	—
		2·87	Für Blindversuch nach 122 ^h bei 16°.	—	94

¹ Nach 2 Stunden im zerstreuten Tageslichte unverändert.

Kubikzenti- meter Lösung	z	Gesamt- ver- brauch Th	Anmerkung	Kubik- zenti- meter 0·07538- normale Ba(OH) ₂	$\frac{mm^3 Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchs- dauer entspre- chenden Ver- brauches für den Blind- versuch
85	(144·2) 23·5	5·15	—	—	284 ¹
		5·22	Nach 22·7 ^h im Dun- keln.	—	—
70	(167·5) 46·8	6·20	—	—	209
		3·50	Für den Blindversuch nach 45 (167) ^h bei 16°.	—	127
45	(192·6) 71·9	7·42	—	4·82	215
		3·75	Für den Blindversuch nach 70 ^h , davon 25 ^h bei 4°.	5·00	100

¹ Zuwachs nach dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des be-
treffenden Zuwachses beim Blindversuch und unter Berücksichtigung
der Volumvermehrung.

Tabelle IX.

Normale, neutralisierte Lösung von CaJ_2 , die vor Versuchsbeginn durch 10 Minuten ausgepumpt wurde. Radiumpräparat »Kopf«.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch Th		Anmerkung	Differenz gegen »Blind«	Kubikzentimeter 0.0863-normale Ba(OH)_2	$\frac{\text{mm}^3 \text{ThII}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den Blindversuch
			»Kopf«	»Blind«				
150	71.7	6°	0.38	—	—	—	—	26
125			0.55	—	nach Zusatz von 1 cm^3 HCl 20 ^h im Dunkeln.	—	—	—
			1.10	—				
			1.65	—				
100	263.5	7°	1.95	—	nach Zusatz von 1 cm^3 HCl im zerstreuten Tageslichte Nach 21 ^h im Dunkeln. Es werden beide Lösungen an HCl 6.10 ⁻⁴ normal gemacht.	—	—	—
			0.95	0.25				
			1.32	0.40				
			1.37	0.53				
			1.55	0.72				
1.67	0.94							
			2.12	1.84		0.70		16 (6) ¹
						0.92		
						0.84		
						0.83		
						0.73		
						0.78		

¹ Blindversuch.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch Th		Anmerkung	Differenz gegen »Blind«	Kubikzentimeter 0·0863-normale Ba(OH) ₂	$\frac{mm^3 Th}{z}$ für 180 cm ³ nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den Blindversuch
			»Kopf«	»Blind«				
75	(288)	7°	1·65	—	Nach 52m.	—	—	100 ²
			1·80	—	10m } nach Zusatz von 1 cm ³ HCl.	—	—	
			2·30	—	25m }	—	—	
50	(312)	7°	2·60	—	Nach 21h im Dunkeln.	—	—	53 ²
			3·20	—	Nach 1h unverändert.	—	—	
			1·95	—	10m nach Zusatz von 1 cm ³ HCl.	—	—	
48	(336·5)	7°	2·60	—	Nach 23h im Dunkeln.	—	—	16 ² (68) ¹
			3·20	—	Nach 30m unverändert.	0·90	—	
			2·00 ³	1·10 ³	10m } nach Zusatz von 1 cm ³ HCl.	1·32	—	
38	(359·7)	—	2·75	1·43	25m }	1·32	—	50 ² (77) ¹
			3·00	1·68	Die Lösungen werden mit so viel HCl versetzt, daß sie an letzterer 0·0233-, an CaJ ₂ 0·8normal sind.	1·32	—	
			3·20	1·93	Nach 21h im Dunkeln.	1·27	—	
38	(384·5)	—	8·03	3·25 ³	Nach 30m im zerstreuten Tageslichte.	4·75	—	1010 ⁴ (588) ¹
			8·5	4·0	Nach 30m im zerstreuten Tageslichte.	4·50	6·38 (6·65) ¹	
			15·0 ³	4·50 ³	Nach 30m im zerstreuten Tageslichte.	10·50	859 ^{4,5} (657) ^{1,5}	
			15·15	4·7		10·45	6·10 (6·50) ¹	1190 (437) ¹

¹ Blindversuch. ² Zuwachsdifferenz von z = 263·5 ab. ³ Je 10 cm³ titriert. ⁴ Zuwachsdifferenz von z = 336·5 ab. ⁵ Bezogen auf den 25 Minuten nach dem HCl-Zusatz erhaltenen Wert des vorangehenden Versuches unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Versuche in absolut alkoholischer Lösung.

Bei dem in der nachstehenden Tabelle X wiedergegebenen Versuche wurde wasserfreies Magnesiumjodid (Kahlbaum) in absolutem Alkohol $\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78511\right)$ gelöst und zu 200 cm^3 der Lösung 0.9 cm^3 normale absolut alkoholische Salzsäure hinzugefügt, entsprechend der Säuremenge, welche die ursprüngliche Lösung nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser mit Phenolphthalein als Indikator bis zur Entfärbung erforderte. Vor den nachstehend angegebenen Titrationsen waren immer je 10 bis 25 cm^3 der alkoholischen Versuchslösung mit je 25 cm^3 Wasser und 1 cm^3 zirka achternormaler Salzsäure versetzt worden. Die Bestimmungen im Blindversuche wurden immer in gleicher Weise ausgeführt. In der Tabelle ist der Thiosulfatverbrauch stets auf 25 cm^3 Versuchslösung umgerechnet (siehe Tabelle X).

Zum Unterschiede von dem vorausgehenden wird bei dem folgenden Versuche, der in Tabelle XI wiedergegeben ist, wasserfreies Magnesiumjodid in absolutem Alkohol $\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78510\right)$ gelöst, die Lösung von der beim Stehen über Nacht eingetretenen Trübung abfiltriert¹ und weder beim Radiumversuch noch beim Blindversuch HCl hinzugefügt, so daß — die Lösungen enthielten, wie die Bestimmung für $z = 0$ zeigt, bereits zu Beginn des Versuches freies Jod — wohl ein, wenn auch geringer Überschuß an Hydroxylionen vorhanden war. Vor den Titrationsen wurden je 25 cm^3 der Versuchslösungen mit dem gleichen Volumen Wasser und 4 cm^3 HCl versetzt (siehe Tabelle XI).

Zum besseren Vergleiche obiger Versuche untereinander und mit den mit Alkalijodiden ausgeführten sind in der nachstehenden Tabelle die Mittelwerte, beziehungsweise bei 4 bis $6 \cdot 10^{-4}$ Molen HCl pro Liter die Anfangswerte des stündlichen

¹ Während der langen Versuchsdauer tritt sowohl beim Radium- als auch beim Blindversuche abermals Trübung ein.

Tabelle X.

Normale »neutralisierte« MgJ_2 -Lösung; Präparat »Kopf«.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch Th	Anmerkung	$\frac{mm^3 ThII}{z}$ für $180 cm^3$ nach Abzug der Versuchsdauer entsprechenden Anteils des Blindversuches
125	0		0·10	—	—
	23·5	3°	0·65	Nach 20 ^m unverändert.	37 (137) ¹
100			0·50	Blindversuch nach 24 ^h bei 16°.	100
	66		1·30	—	53
75	113	3°	2·12 ²	—	93
			0·70	Blindversuch nach 113 ^h , davon 89 bei 3°.	31 (13) ³
56				Es werden die Lösungen mit 0·025 Mole HCl pro Liter versetzt.	
	(162·5) 49·5	4°	23·9 ²	—	1745
36			7·75 ²	Für den Blindversuch nach 49·5 ^h bei 4°.	836
	96·8	3°	47·8 ²	—	1668
			18·5 ²	Für den Blindversuch nach 97 ^h bei 3°.	1075

¹ Nach Abzug des Verbrauches $z = 0$.
² Je $10 cm^3$ Lösung titriert.
³ Bloß für die Versuchsdauer (89 Stunden) bei 3°.

Tabelle XI.
 Normale, nicht neutralisierte MgJ_2 -Lösung; Präparat »Kopf«.

Kubik- zenti- meter Lösung	z	Tempe- ratur	Gesamtverbrauch Th		Anmerkung	Differenz gegen Blindversuch (berechnet für das entsprechende z)	$\frac{mm^3 ThII}{z}$	
			»Kopf«	»Blind«			»Kopf«	»Blind«
150	0	—	—	1·05	—	—	—	—
125	72·2	4°	1·69	—	—	—	39	—
100	173·7	4°	2·45	—	—	—	34	—
	288	5°	3·50	1·70	—	1·80	37	13
			3·80	—	10 ^m } nach dem Säurezusatz.	—	—	—
			4·10	2·0	33 ^m }	2·10	44	—
	408·5	5°	4·40	—	Ohne Säurezusatz.	—	—	—
			4·47	1·60	—	2·87	41	—
			4·77	1·75	12 ^m }	3·02	—	—
			5·12	2·0	35 ^m }	5·12	—	—
			5·37	2·1	52 ^m }	3·27	47	—

Verbrauches an Kubikmillimetern $0\cdot00504$ normaler Thiosulfatlösung pro 180 cm^3 Versuchslösung nach Abzug der Verbrauches für den Blindversuch zusammengestellt. Die Zahlen in eckigen Klammern geben den Verbrauch etwa eine Stunde nach dem Ansäuern, die in runden Klammern den Verbrauch für den Blindversuch. Die Exponenten geben die Stärke der verwendeten Radiumpräparate in Milligrammen Radiummetall bezogen auf den Wiener Standard. War bei einem Jodid durchwegs das gleiche Präparat in Verwendung, so ist dies in der Überschrift vermerkt (z. B. 81 mg Ra) und die Exponenten entfielen. Die Zahlen vor dem »n.« geben die Konzentration der Jodide in Grammäquivalenten pro Liter, für die Salzsäure sind diese Werte unter HCl angeführt (siehe Tabelle XII).

Unter den Versuchen mit Strontiumjodid werden die bei den ursprünglich neutralen Lösungen erhaltenen Resultate durch die sehr beträchtliche Jodabscheidung nach dem Ansäuern unsicher gemacht, eine Erscheinung, die bei den Versuchen mit den übrigen Jodiden nicht oder doch nur in ganz unbedeutendem Maße beobachtet wurde. Übrigens konnte auch bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte bei Strontiumjodidlösungen in einigen Fällen ein von dem der übrigen Jodide etwas abweichendes Verhalten konstatiert werden. Man wird im vorliegenden Falle für das Strontiumjodid in schwach alkalischen Lösungen — durch den Fortschritt der Reaktion werden ja, worauf bereits bei den Alkalijodiden hingewiesen wurde, die ursprünglich neutralen Lösungen schwach alkalisch — in besonders starkem Maße zunächst die Bildung von labilen Jodverbindungen¹ annehmen müssen, die beim Ansäuern unter Jodabscheidung rasch zersetzt werden. Es dürfte daher wohl richtiger sein, zum Vergleiche mit den übrigen Jodiden den etwa eine Stunde nach dem Ansäuern erhaltenen Thiosulfatverbrauch heranzuziehen, also in der Tabelle XII die Zahlen in eckigen Klammern. Danach ergibt sich, soweit man bei dem starken Schwanken der Resultate infolge der schon bei den Alkalijodiden besprochenen Unsicherheiten, der (bei den Alkalijodiden) nicht durchwegs gleichen Versuchsanordnung, der

¹ Über die Verhältnisse bei Jodkalium vgl. Wiener Berichte, CXX, 1396 (1911).

Tabelle XII.

HCl	NaJ	KJ	Mg.J ₂	Ca.J ₂	Sr.J ₂	Ba.J ₂
0	124 mg Ra	—	Wasser, 187 mg Ra	81 mg Ra	—	142 mg Ra
	—	2092 1 n. {	Alkohol, 81 mg Ra	1 n. 21 (6)	1 n. 18 [126]187	1 n. 35
4 bis 6.10 ⁻⁴	—	28311 1 n. {	nicht neutra- lisiert 38 [46] (13) neutralisiert 61 (66)	—	0.6 n. 19 [46]68	—
	—	792 0.1 n. {		—	—	—
2.10 ⁻²	1 n. 45 1	19372, 77 (326) 1 n. {	—	1 n. 100 (68)	0.6 n. 15881 (85)	1 n. 135 (6)
	—	7972 (15) ² 0.1 n. {	1 n. 99	—	0.1 n. 173187 (5)	0.1 n. 42 (2)
2.10 ⁻²	—	47151 3 4972	—	—	—	0.8 n. 257 (67)
	—	—	0.8 n. 285 (51)	0.8 n. 1100 (508)	0.5 n. 23681 (114)	0.8 n. 90 (7)
—	—	—	—	—	0.08 n. 185187	—

1 HCl = 2.6.10⁻⁴. 2 HCl = 10⁻⁴. 3 Lösung ausgepumpt.

Verschiedenheiten der Flüssigkeitsmengen und der Präparatstärken, überhaupt Schlüsse ziehen kann, für neutrale, wässrige Strontiumjodidlösungen weitaus die stärkste Zersetzungsgeschwindigkeit. Auch Bariumjodid scheint noch etwas rascher zersetzt zu werden als Jodkalium und ebenso als Magnesiumjodid, wenn man für letzteres in ursprünglich neutraler wässriger Lösung aus dem bei einer Salzsäurekonzentration von $6 \cdot 10^{-4}$ Molen pro Liter erhaltenen Wert von 99 mit Rücksicht auf das bei den anderen Jodiden gefundene, gleich zu besprechende Verhältnis etwa die Zahl 20 bis 25 extrapoliert.

Auch bei den Versuchen mit ultraviolettem Lichte¹ zeigte sich in neutraler Lösung für die Jodide von Barium und Strontium eine größere Zersetzungsgeschwindigkeit als für die von Kalium und Natrium, doch wird umgekehrt dort für Bariumjodid eher ein höherer Wert als für Strontiumjodid gefunden.

Zusatz von 4 bis $6 \cdot 10^{-4}$ Molen HCl pro Liter erhöht, ähnlich wie wir dies bereits bei den Alkalijodiden gesehen haben, die Zersetzungsgeschwindigkeit recht beträchtlich und auch angenähert wie dort im gleichen Verhältnis, nämlich um das Vier- bis Fünffache. Auch hier scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit beim Strontiumjodid am größten zu sein, denn der Wert 193 für JK ist mit Rücksicht auf den außerordentlich hohen Verbrauch beim Blindversuch etwas unsicher. Die Zersetzungsgeschwindigkeit für Bariumjodid ergibt sich etwa ebenso groß wie die des Jodkaliums und etwas größer als beim Magnesiumjodid, für Jodnatrium wird der kleinste Wert gefunden. Eine weitere Erhöhung der Salzsäurekonzentration auf das 30- bis 50fache erhöht, wie wir dies ähnlich schon bei den Alkalijodiden gesehen haben, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr allzu stark, eine Ausnahme macht nur der Versuch mit Calciumjodid, wo allerdings mehr als Verzehnfachung eintritt.

Im übrigen erkennt man auch wieder bei den neuen Versuchen die sehr starke Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzkonzentration. Wird letztere verzehnfacht, so steigt erstere nur auf etwa das

¹ Vgl. A. Kailan, Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. Wiener Berichte, Bd. CXXII, IIa (1913, im Drucke).

Zwei- bis Dreifache, also ähnlich wie bei den Alkalijodiden und ähnlich auch wie bei der Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Jodide.

In der absolutalkoholischen Lösung erfolgt die Zersetzung — natürlich immer nur gemessen nach dem Thiosulfatverbrauch — mit Rücksicht auf die Anwendung eines schwächeren Präparates nicht viel langsamer als in der wässerigen Lösung, die $4 \cdot 10^{-4}$ Mole Chlorwasserstoff pro Liter enthält, also bei Berücksichtigung des erwähnten, bei den anderen Jodiden gefundenen Verhältnisses etwa viermal rascher als in neutraler wässriger Lösung. Auch bei der im Versuche der Tabelle XI benutzten Lösung, die, wie dort bemerkt, schon bei Beginn einen Überschuß an Hydroxylionen hatte, erfolgt die Zersetzung noch entschieden rascher als in ursprünglich neutraler, wässriger Lösung. Bei Anwesenheit von etwa 0·02 Molen Chlorwasserstoff pro Liter ergibt sich in alkoholischer Lösung sogar mit einem beträchtlich schwächeren Präparate eine etwa sechsmal größere Zersetzungsgeschwindigkeit als in der gleich sauren wässrigen Lösung. Der Umstand, daß im absoluten Alkohol eine wesentlich größere Reaktionsgeschwindigkeit als im Wasser beobachtet wird, ist von Interesse, zumal ja im ersteren die Bildung von Wasserstoffsperoxyd und somit eine auf diesem Wege erfolgende sekundäre Jodidzersetzung ausgeschlossen war.

In bezug auf den Einfluß von in den wässrigen Lösungen in der Radiumstrahlung entstandenem Wasserstoffsperoxyd kann auf das bei den Alkalijodiden Gesagte verwiesen werden, da ja die gesamte gemessene Zersetzungsgeschwindigkeit auch hier von der gleichen Größenordnung wie dort gefunden wurde. Bei den Versuchen in stärker sauren Lösungen — 0·02 normal an HCl — muß allerdings die sekundäre Zersetzung durch primär entstandenes Wasserstoffsperoxyd stärker zurücktreten, da die von letzterer unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung gebildete Menge beim Übergang von neutraler zu an Schwefelsäure normaler wässriger Lösung erst verdoppelt wird.¹

¹ Wiener Berichte, CXXI, 1360 (1912).

Ein Vergleich der hier mit den durchdringenden Radiumstrahlen und der in meiner Versuchsanordnung mit ultravioletttem Lichte¹ gefundenen Zersetzungsgeschwindigkeit der Jodide ergibt, wenn man immer nur die bei den jeweilig ersten Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe erhaltenen Werte benutzt, je nach der Jodid- und Wasserstoffionenkonzentration und der Stärke der Präparate mit ultravioletttem Lichte in einer 200- bis 800mal kürzeren Zeit die gleiche Zersetzung wie mit den durchdringende Strahlen von etwa 80 bis 200 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparaten.

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Wasserstoffsuperoxydbildung ergibt sich etwa 100 : 1, für das der Säurebildungsgeschwindigkeiten aus Orthonitrobenzaldehyd dagegen 10000 bis 20000 : 1.

Es ist also bei den bisher untersuchten Reaktionen zwar die von den durchdringenden Radiumstrahlen einerseits und den ultravioletten Strahlen andererseits hervorgebrachte Wirkung ihrer Natur nach die gleiche, dagegen ist das Verhältnis der beiderseitigen Reaktionsgeschwindigkeiten bisweilen sogar der Größenordnung nach verschieden.

Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit und der Höhe des Molekulargewichtes oder des Äquivalentgewichtes ergibt sich weder bei der durch die Radiumstrahlen noch bei der durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen Jodidzersetzung.

In bezug auf das Verhalten bei ultravioletter Bestrahlung zeigt sich kein die möglichen Versuchsfehler übersteigender Unterschied zwischen einer Lösung von Strontiumjodid, die durch 73·6 Stunden den durchdringenden Strahlen des Präparates »Kopf« ausgesetzt war und der ursprünglichen Lösung, wie nachstehender Versuch zeigt. Dabei wurden bei dem in Tabelle VIII wiedergegebenen Versuche von der nach 73·6 Stunden entnommenen Probe je 10 *cm*³ vom Radium- und vom Blindversuche nach der Titration mit Thiosulfat in bedeckten Quarztiegeln in 8 *cm* Abstand mit einer Quarz-

¹ Ebenda, CXXII (1913 im Druck).

quecksilberlampe bestrahlt.¹ Das Resultat ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle XIII.

0·55normale SrJ₂-Lösung.

Nummer	<i>z</i>	Radium- versuch, zirka $2 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$ HCl pro Liter <i>Th</i>	Blindversuch, zirka $3 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ HCl pro Liter <i>Th</i>	Anmerkung
1	2·5	2·70	2·40	Lösungen klar.
2	2·5	1·22	1·53	Lösungen trüb.
3	2·5	2·92	2·95	Zwischen Nr. 2 und 3 waren die Lösungen über Nacht im Dunkeln ge- standen.

Zusammenfassung.

Es wird die Geschwindigkeit der unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen erfolgenden Zersetzung der Jodide von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium sowohl in neutralen als auch in schwächer und stärker sauren wässrigen Lösungen gemessen und dabei im allgemeinen ein analoges Verhalten wie bei den Alkalijodiden beobachtet.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate läßt bei einzelnen Jodiden Abweichungen in bezug auf die Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit erkennen, welche teilweise die aus verschiedenen namhaft gemachten Gründen allerdings großen möglichen Versuchsfehler übersteigen dürften.

Für Strontiumjodid in ursprünglich neutraler wässriger Lösung ergibt sich ein von dem der übrigen untersuchten Jodide abweichendes Verhalten.

Magnesiumjodid wird sowohl in neutraler als auch in saurer absolut alkoholischer Lösung rascher als in der entsprechenden wässrigen zersetzt, wenn wie stets als Maß der

¹ Über die weitere Versuchsanordnung vgl. A. Kailan, Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. Wiener Berichte, CXXII (1913, im Drucke).

Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiosulfatverbrauch angesehen wird.

Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit und der Höhe des Molekular- oder Äquivalentgewichtes der Jodide läßt sich nicht erkennen.

Es wird auf gewisse Analogien mit der von ultraviolettem Lichte hervorgerufenen Jodidzerersetzung hingewiesen.

In den angewandten Versuchsanordnungen wird von einer Quarzquecksilberlampe in 8 *cm* Abstand in einer 200 bis 800mal kürzeren Zeit eine ebenso große Zersetzung hervorgerufen wie von den durchdringenden Strahlen von etwa 80 bis 200 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparaten.

Ein Vergleich mit anderen von der durchdringenden Radiumstrahlung und von ultraviolettem Lichte hervorgebrachten Wirkungen ergibt, daß zwar die Natur der von den einen und den anderen Strahlen bewirkten Reaktionen die gleiche, das Verhältnis der beiderseitigen Reaktionsgeschwindigkeiten aber bisweilen sogar der Größenordnung nach verschieden ist.
