

## Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

### 14. Die Einwirkung auf Oxalsäure, Kaliumtetraoxalat und Kaliumchlorat

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1921)

#### I. Einwirkung der Radiumstrahlen auf Oxalsäure ohne Uransalzzusatz.

Eine etwa tausendstündige Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf eine 1·0 normale wässrige Lösung von Oxalsäure hatte seinerzeit<sup>1</sup> eine Zersetzung der letzteren nicht mit Sicherheit erkennen lassen, da nur der acidimetrische Titer um  $\frac{1}{4}\%$  kleiner geworden war — von 44·3 auf 44·2  $cm^3$  0·09 n. Ba(OH)<sub>2</sub> —, der oxydimetrische aber unverändert geblieben war.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Strahlenwirkung meist sehr viel langsamer als die Konzentration abgenommen hatte, wurden nunmehr 100  $cm^3$  einer nur 0·01 n. Lösung von Oxalsäure in »dreimal destilliertem Wasser«<sup>2</sup> in einem der wiederholt beschriebenen 200  $cm^3$  Erlenmeyer-Kolben bei 12 bis 15° durch 2136 Stunden in der Kasse der Radiumkammer des Instituts der Einwirkung der von zirka 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17, das im Jahre 1911 110·4 mg Ra in 392·8 mg RaCl<sub>2</sub> + BaCl<sub>2</sub> enthalten hatte, ausgesetzt. Danach wurden für je 24·96  $cm^3$  verbraucht: an 0·04992 n.-Permanganatlösung (O) 4·55  $cm^3$  gegen ursprünglich 5·01  $cm^3$ , entsprechend 0·00910 Grammäquivalenten (o)

<sup>1</sup> Sitzungsber. d. Akad. d. W. in Wien, 121, II a, 1393 (1912); Mitt. d. Radiuminst. Nr. 22.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. Z. f. phys. Ch., 98, 475 (1921); solches Wasser wurde auch bei den übrigen hier mitgeteilten Versuchen benutzt.

Oxalsäure im Liter gegen ursprünglich  $0\cdot01002$ , an  $0\cdot05517$  n. Barytlauge ( $A$ )  $3\cdot32\text{ cm}^3$  gegen ursprünglich  $4\cdot53\text{ cm}^3$ , entsprechend  $0\cdot00734$ , beziehungsweise  $0\cdot01001$  Grammäquivalenten Säure ( $a$ ) im Liter. Das spezifische ( $\kappa$ ), beziehungsweise Äquivalentleitvermögen ( $\Lambda$ ) bei  $25^\circ$  war von  $1772\cdot10^{-6}$  auf  $1211\cdot10^{-6}$ , beziehungsweise von  $177\cdot0$  auf  $165\cdot0$  gesunken. Für die Lösung des gleich lang in gleicher Weise in der Radiumkammer aufbewahrten Blindversuches wurden gefunden:

$$O = 5\cdot00\text{ cm}^3, o = 0\cdot01000; A = 4\cdot53\text{ cm}^3, a = 0\cdot01001; \\ \kappa = 1767\cdot10^{-6}, \Lambda = 176\cdot5.$$

Die bestrahlte Lösung zeigte somit eine sehr bedeutende Abnahme des acidimetrischen und eine viel geringere, aber die möglichen Versuchsfehler weitaus übersteigende Abnahme des oxydimetrischen Titers. Auch  $\Lambda$  hatte stark abgenommen, denn für  $a = 0\cdot00734$  wäre bei reiner Oxalsäure  $\Lambda = 181$  zu erwarten gewesen. Es mußte also eine schwächere Säure entstanden sein und zwar Ameisensäure, wie sich aus dem starken Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung in der Wärme erkennen ließ, außerdem mußte sich auch Aldehyd gebildet haben, da geringere Reduktion schon in der Kälte eintrat; dagegen war der Kohlensäuregehalt der Lösung nur gering.

Ist der Rückgang des  $\Lambda$  nur auf die Bildung von Ameisensäure zurückzuführen, so berechnen sich aus dem  $K$  der bestrahlten Lösung  $73\cdot10^{-5}$  Mole Ameisensäure neben  $661\cdot10^{-5}$  Grammäquivalenten Oxalsäure<sup>1</sup> im Liter, so daß auf erstere Säure rund  $10\%$  der überhaupt vorhandenen Säureäquivalente kommen, während eine gravimetrische Bestimmung etwa  $14\%$  ergab.

In den 2136 Stunden lang bestrahlten  $100\text{ cm}^3$  ist somit die Abnahme um  $267\cdot10^{-6}$  Grammäquivalente Säure durch Zersetzung von  $170\cdot10^{-6}$  Molen Oxalsäure und Bildung von  $73\cdot10^{-6}$  Molen

Ameisensäure zu erklären, entsprechend pro Sekunde  $\left(\frac{m}{s}\right) 13\cdot10^{12}$

Molekeln der ersteren und  $6\cdot10^{12}$  Molekeln der letzteren Säure. Dabei ist allerdings auf die recht beträchtliche Zersetzung, welche die Ameisensäure in der durchdringenden Radiumstrahlung erfährt, nicht Rücksicht genommen. Diese Zersetzung beträgt, wie ich kürzlich<sup>2</sup> zeigen konnte, in  $100\text{ cm}^3$   $0\cdot1$  n. Ameisensäurelösung gleichfalls mit Präparat Nr. 17  $28\cdot10^{12}$  Molekeln in der Sekunde, während ein nunmehr mit  $0\cdot0012$  n. Ameisensäure und Nr. 17 durch

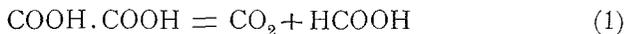
864 Stunden bei  $6$  bis  $8^\circ$  angestellter Bestrahlungsversuch für  $\frac{m}{s}$

<sup>1</sup> Unter den Titrationsbedingungen wurden von der Ameisensäure keine meßbaren Mengen Permanganat verbraucht.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 95, 231 (1920).

$20 \cdot 10^{12}$  ergeben hat, entsprechend einer monomolekularen Zersetzungskonstante für Sekunden und natürliche Logarithmen von  $6 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ .

Wenn nun im vorliegenden Falle die Oxalsäure nach der Gleichung



zerfällt, so daß für jede verschwindende Oxalsäuremolekel eine Molekel Ameisensäure entsteht und letztere nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen zersetzt wird, so erhält man für die Konstante der letzteren  $2 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$  und die Gleichgewichtskonzentration von  $85 \cdot 10^{-6}$  Molen in  $100 \text{ cm}^3$ , so daß also die nach 2136 Stunden gefundenen  $73 \cdot 10^{-6}$  Mole Ameisensäure davon 85 % darstellen würden.

Wenn dagegen nur die Hälfte der Oxalsäure nach obiger Gleichung zerfiel, die andere Hälfte dagegen ohne Ameisensäurebildung, so daß nur aus je zwei Molekeln Oxalsäure eine Molekel Ameisensäure entstünde, demnach von letzterer in der Sekunde nur  $6 \cdot 5 \cdot 10^{12}$  Molekeln nachgeliefert würden, so könnte nach der nach 2136 Stunden vorgefundenen Menge Ameisensäure diese nur mit der Geschwindigkeitskonstante  $3 \cdot 25 \cdot 10^{-8}$  zersetzt werden. Da nun die tatsächlich beobachtete Zersetzungsgeschwindigkeit schon bei einer etwa dreimal größeren Ameisensäurekonzentration als beim Oxalsäureversuch im Mittel vorhanden war, eine etwa 18mal größere Konstante ergeben hatte, so folgt, daß der größte Teil der vorhandenen Oxalsäure nach Gleichung (1) zerfallen muß.

Rechnet man, daß unter den Versuchsbedingungen ein Drittel der von RaC ausgehenden  $\beta$ -Strahlen in die Flüssigkeit gelangt, so werden pro primären  $\beta$ -Strahl  $10^4$  Oxalsäuremolekeln zersetzt

$\left(\frac{m}{\beta}\right)$ . Bezeichnen wir mit  $n$  die Zahl der Ionenpaare, die der in

der Lösung absorbierte Anteil der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung bei vollständiger Absorption dieses Anteiles in Wasserdampf hätte erzeugen können, und mit  $m$  die Zahl der in der Sekunde zersetzten,

beziehungsweise gebildeten Molekeln, so wird  $\frac{m}{n} = 0 \cdot 3$ . Es ist

also, wie dies kürzlich<sup>1</sup> für die früher untersuchten Reaktionen mit Ausnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung gezeigt werden konnte,  $m$  von derselben Größenordnung wie  $n$ , was für den Zusammenhang zwischen Ionisation, beziehungsweise Ionisationsvermögen und chemischer Wirkung spricht.

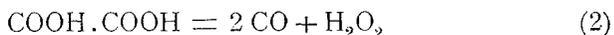
Für die Titerabnahme des eingangs erwähnten Versuches vom Jahre 1912 berechnen sich aus den jetzt gefundenen Daten für die

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 98, 474 (1921).

titrierten  $4 \text{ cm}^3 0.044 \text{ cm}^3 0.09 \text{ n.}$ -Lauge, während tatsächlich  $0.1 \text{ cm}^3$  gefunden wurde. Die Abweichung liegt im richtigen Sinne, da damals die doppelte Radiummenge und die hundertfache Oxalsäurekonzentration zur Anwendung gelangten, wodurch die zwei- bis dreifache Höhe der absoluten Zersetzungsgeschwindigkeit sich leicht erklärt.

Die Minderabnahme des oxydimetrischen gegenüber dem acidimetrischen Titer läßt sich für den vorliegenden Versuch ebenso wie für jenen des Jahres 1912 teilweise auf die Bildung von Aldehyd, hauptsächlich aber auf die von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurückführen. Da nach den früheren Berechnungen in den bestrahlten  $100 \text{ cm}^3$  nur  $66 \cdot 10^{-5}$  Grammäquivalente Oxalsäure übriggeblieben waren, der Permanganatverbrauch aber  $91 \cdot 10^{-5}$  anzeigte, so müßten in den 2136 Stunden — wenn wir von dem durch den Aldehyd bedingten Permanganatverbrauch gänzlich absehen —  $25 \cdot 10^{-5}$  Grammäquivalente  $\text{H}_2\text{O}_2$  mehr entstanden als wieder zersetzt worden sein. Nun betrug die  $\text{H}^+$ -Konzentration etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  im Liter, rechnen wir also annähernd mit den für  $8 \cdot 10^{-3}$  kürzlich<sup>1</sup> gefundenen Werten, so wären nach 2136 Stunden nur mehr  $7 \cdot 10^{-5}$  Grammäquivalente  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden gewesen und in der Versuchszeit überhaupt nur  $15 \cdot 10^{-5}$  entstanden.

Es ist daher wahrscheinlich, daß ein Teil der Oxalsäure auch nach der Gleichung



zersetzt wird.

Vernachlässigt man die Aldehydbildung, so ergibt sich für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung ohne Rücksicht auf die Wiederzersetzung

$$\frac{m}{s} = 10^{13}, \quad \frac{m}{\beta} = 8 \cdot 10^3, \quad \frac{m}{n} = 0.3.$$

Berücksichtigt man die Wiederzersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so muß dessen Bildungsgeschwindigkeit größer als die Zersetzungsgeschwindigkeit der Oxalsäure<sup>2</sup> sein.

Es kann daher die Zersetzung der Oxalsäure nicht erst durch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung bedingt sein, sondern muß eine Reaktion mindestens gleichen Ranges wie diese sein, primär, wenn diese primär ist, sekundär, wenn diese insgesamt sekundär ist.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 98, 474 (1921).

<sup>2</sup> Wäre sie gleich, so könnte, wenn man mit der früher gefundenen Zersetzungskonstante des  $\text{H}_2\text{O}_2 = 2 \cdot 10^{-7}$  rechnet, die Lösung nach 2136 Stunden nur mehr an  $\text{H}_2\text{O}_2$   $8 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$  normal sein. Es entsteht also entweder mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder es zersetzt sich langsamer oder der Titerunterschied ist teilweise anders zu erklären, z. B. durch die Aldehydbildung.

## II. Einwirkung der Radiumstrahlen auf Oxalsäure mit Uransalzzusatz.

Es wurden 100  $cm^3$  einer an Oxalsäure 0·0099, an Uranyl-nitrat 0·0009 n.-Lösung bei 12 bis 15° wie oben durch 2136 Stunden, aber mit dem etwas schwächeren Präparat »Kopf« bestrahlt, das im Jahre 1911 80·5  $mg$  Ra in 118·7  $mg$  Ra Cl<sub>2</sub> + Ba Cl<sub>2</sub> enthalten hatte. Es ergaben sich ursprünglich, beziehungsweise nach obiger Zeit beim Radiumversuch und Blindversuch:

$$O = 4\cdot95 \text{ cm}^3, 4\cdot75 \text{ cm}^3, 4\cdot94 \text{ cm}^3; \quad o \cdot 10^4 = 99\cdot0, 95\cdot0, 98\cdot8;$$

$$A^1 = 4\cdot48 \text{ cm}^3,^1 3\cdot32 \text{ cm}^3, 4\cdot47 \text{ cm}^3; \quad a \cdot 10^4 = 99\cdot0, 73\cdot4, 98\cdot8;$$

$$z \cdot 10^6 = 2024, 1557, 2016.$$

Die Abnahme des acidimetrischen Titers ist also ebenso groß wie beim Versuch ohne Uranyl-nitratzusatz, die des oxydimetrischen sogar geringer. Es hat sich somit durch den Uransalzzusatz jedenfalls keine Beschleunigung der Oxalsäurezersetzung ergeben. Dagegen fand im völligen Gegensatze zu der ohne Uransalz bestrahlten Lösung weder in der Kälte noch in der Hitze Reduktion ammoniakalischer Silberlösung statt, es war daher hier schließlich weder Aldehyd noch Ameisensäure vorhanden. Es muß also hier entweder die Zersetzung ohne Bildung letzterer Säure erfolgen oder Ameisensäure wegen der Anwesenheit von Uransalz so rasch wieder zersetzt werden, daß sie schließlich nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Um letztere Möglichkeit zu prüfen, wurden je 100  $cm^3$  0·00706 n.-Ameisensäure und 0·00693 n.-Ameisensäure, welche letztere gleichzeitig an Uranyl-nitrat 0·0013 normal war, durch je 1128 Stunden mit dem Präparat Nr. 17, beziehungsweise »Kopf« bei 10 bis 12° bestrahlt. Danach wurden für 49·7  $cm^3$  der ersteren Lösung 4·70  $cm^3$  0·05925 n. Lauge bis zur Rötung mit Phenolphthalein verbraucht, 10 Minuten mit überschüssiger HCl gekocht und zurücktitriert, 3·87  $cm^3$ , während die entsprechenden Zahlen für den Blindversuch 5·92  $cm^3$  — ebensoviel wie zu Versuchsbeginn — und 5·72  $cm^3$  waren. Sieht man die letztere Differenz als durch Verflüchtigung der Ameisensäure bedingt an und nimmt an, daß der diesbezügliche Verlust beim Radiumversuche ebenso groß war, so erhält man 4·07  $cm^3$  als Verbrauch für die Ameisensäure bei diesem. Es waren also von letzterer noch 0·00485 Mole anwesend neben etwa 0·00075 Molen Kohlensäure. Daraus berechnet sich die monomolekulare Konstante für die Zersetzungsgeschwindigkeit für Sekunden und natürliche Logarithmen zu  $9\cdot2 \cdot 10^{-8}$ , beziehungsweise  $5\cdot7 \cdot 10^{-8}$ , je nachdem, ob man die Kohlensäurebildung berücksichtigt oder vernachlässigt. Für  $\frac{m}{s}$  erhält man im

<sup>1</sup> Der Verbrauch für das vorhandene Uransalz ist bereits abgezogen.

ersteren Falle 33, im letzteren  $22 \cdot 10^{12}$ , für  $\frac{m}{\beta} \cdot 2 \cdot 4 \cdot 10^4$ , beziehungsweise  $1 \cdot 6 \cdot 10^4$ , für  $\frac{m}{n} 0 \cdot 8$ ; beziehungsweise  $0 \cdot 5$ .

Für  $49 \cdot 7 \text{ cm}^3$  der zweiten Lösung verbrauchte man nach Abzug der auf das sauer reagierende Uranyl nitrat entfallenden Lauge ursprünglich  $5 \cdot 81 \text{ cm}^3$ , nach 1128 Stunden beim Radiumversuche bis zur ersten Rötung  $4 \cdot 54 \text{ cm}^3$ , nach dem Kochen mit HCl  $3 \cdot 94 \text{ cm}^3$ , entsprechend wie oben korrigiert  $4 \cdot 14 \text{ cm}^3$ , für den Blindversuch  $5 \cdot 85$ , beziehungsweise  $5 \cdot 67 \text{ cm}^3$  (korr.  $5 \cdot 87 \text{ cm}^3$ ). Daraus berechnen sich für den Radiumversuch  $0 \cdot 00494$  Mole Ameisensäure und  $0 \cdot 00048$  Mole Kohlensäure im Liter, entsprechend  $K = 8 \cdot 3 \cdot 10^{-8}$ , beziehungsweise  $6 \cdot 1 \cdot 10^{-8}$ ,  $\frac{m}{s} = 30 \cdot 10^{12}$ , beziehungsweise  $23 \cdot 10^{12}$ ,  $\frac{m}{\beta} = 3 \cdot 0 \cdot 10^4$ , beziehungsweise  $2 \cdot 3 \cdot 10^4$  und  $\frac{m}{n} = 1 \cdot 0$ , beziehungsweise  $0 \cdot 8$ .

Diese Zahlen stimmen innerhalb der möglichen Versuchsfehler mit den ohne Uransalz gefundenen überein. Letzteres beschleunigt also die in der Radiumstrahlung erfolgende Zersetzung der Ameisensäure ebensowenig wie die der Oxalsäure.

Es bleibt daher nur übrig, anzunehmen, daß letztere bei Anwesenheit von Uransalz zum überwiegenden Teile ohne Ameisensäurebildung zerfällt.

Die Abnahme des Säuretitors beim Oxalsäureversuch entspricht in den bestrahlten  $100 \text{ cm}^3$   $256 \cdot 10^{-6}$  Grammäquivalenten. Die schließlich vorhandenen  $734 \cdot 10^{-6}$  Grammäquivalente müssen reine Oxalsäure gewesen sein; daneben waren  $216 \cdot 10^{-6}$  Grammäquivalente  $\text{H}_2\text{O}_2$ , da die Permanganattitration insgesamt  $950 \cdot 10^{-6}$  Grammäquivalente anzeigte. Für  $\frac{m}{s}$  findet man  $1 \cdot 0 \cdot 10^{13}$ , für  $\frac{m}{\beta}$   $1 \cdot 0 \cdot 10^4$  und für  $\frac{m}{n} = 0 \cdot 3$  wie beim Versuche ohne Uransalzzusatz.

Für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung ergibt sich, wenn man nur die schließlich vorhandene Menge berücksichtigt,  $\frac{m}{s} = 8 \cdot 10^{12}$ ,  $\frac{m}{\beta} = 8 \cdot 10^3$ ,  $\frac{m}{n} = 0 \cdot 3$ . Bei Berücksichtigung der Wiederzersetzung findet man, daß mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekeln gebildet werden müssen als Oxalsäuremolekeln zerfallen. Auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung ist also der Uranyl nitrat-zusatz ohne Einfluß, dagegen scheint erstere ebenso wie bei Abwesenheit von Uransalzen durch die Oxalsäure vergrößert zu werden.

### III. Einwirkung von Quarzglasultraviolett auf Oxalsäure ohne Uransalzzusatz.

Es wurden bei 17—19° Anfangs- und 45—50° Endtemperatur je 75 cm<sup>3</sup> einer 0·011- und einer 0·11n.-Oxalsäurelösung in einem 110 cm<sup>3</sup>-Quarzkolben in der wiederholt beschriebenen Versuchsanordnung bestrahlt.<sup>1</sup> Bei der konzentrierteren Lösung wurden die Leitfähigkeitsmessungen (25°) in einer daraus durch Verdünnung mit ausgekochtem Wasser im Verhältnis 1 : 10 hergestellten Lösung ausgeführt.

Für je 24·96 cm<sup>3</sup> und 0·0682 n.-Barytlauge, beziehungsweise 0·0498 n.-Permanganatlösung wurden im ersteren Falle vorher, beziehungsweise nach 46·6 stündiger Bestrahlung gefunden:

$A = 4\cdot00 \text{ cm}^3$ , beziehungsweise  $2\cdot00 \text{ cm}^3$ ;  $a\cdot10^4 = 109\cdot3$ ,  $54\cdot7$ ;  $O = 5\cdot50 \text{ cm}^3$ ,  $3\cdot00 \text{ cm}^3$ ;  $o\cdot10^4 = 109\cdot7$ ,  $59\cdot9$ ;  $\kappa\cdot10^6 = 1930$  (1020 für die 1 : 1 verdünnte Lösung), 1013;  $\Lambda = 176\cdot6$  (186·5), 185·3.

Für die konzentriertere Lösung ergab sich vorher, beziehungsweise nach 43·2 stündiger Bestrahlung:

$A = 40\cdot30 \text{ cm}^3$ ,  $34\cdot90 \text{ cm}^3$ ;  $a\cdot10^4 = 1101$ ,  $953\cdot8$ ;  $O = 55\cdot10 \text{ cm}^3$ ,  $48\cdot00 \text{ cm}^3$ ;  $o\cdot10^4 = 1100$ ,  $957\cdot6$ ;  $\kappa\cdot10^6$  (für  $a = 0\cdot01107$ ) 1930, (für  $a = 0\cdot00553$ ) 1022; in der bestrahlten Lösung ( $a = 0\cdot00958$ ) 1700; die entsprechenden  $\Lambda$  waren 174·4, 184·8, 177·5.

Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen, sowohl bei der verdünnteren als auch der konzentrierteren Lösung ist ersichtlich, daß außer geringen Mengen von Kohlensäure<sup>2</sup> keine andere Säure als Oxalsäure nach der Bestrahlung vorhanden war. Auch die Silberreaktion zeigte höchstens Spuren von Ameisensäure an.

Gemessen an der Abnahme des acidimetrischen Titers wurden in der Sekunde in der ursprünglich 0·011n.-Lösung  $7\cdot5\cdot10^{14}$ , in der zehnmal konzentrierteren  $21\cdot10^{14}$  Molekeln in den bestrahlten 75 cm<sup>3</sup> zersetzt, also dreimal so viel.

Ebenso wie bei der Einwirkung der Radiumstrahlen ist die Abnahme des acidimetrischen Titers größer als die des oxydimetrischen und zwar ist der Unterschied bei der verdünnteren Lösung ebenso groß wie bei der konzentrierteren, was für die Erklärung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung spricht. Der Unterschied entspricht  $48\cdot10^{-5}$  Grammäquivalenten pro Liter und würde einen Mehrverbrauch von  $0\cdot24 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{20}$ -Permanganatlösung für 25 cm<sup>3</sup> Lösung bedingen. Das ist erheblich mehr, als sich unter den Versuchsbedingungen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus reinem Wasser bildet, doch ist die Wiederzersetzung des entstandenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in saurer Lösung geringer als in neutraler, außerdem muß ebenso wie in der Radiumstrahlung auch hier H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus Oxalsäure entstehen.

In der Sekunde zersetzen sich unter den Versuchsbedingungen  $7\cdot10^{14}$ , beziehungsweise  $22\cdot10^{14}$  Molekeln Oxalsäure und bilden sich ohne Rücksicht auf die Wiederzersetzung  $64\cdot10^{12}$ , beziehungsweise  $70\cdot10^{12}$  Molekeln H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in der zirka 0·01n. Lösung also 50mal, beziehungsweise 6mal mehr als in der durchdringenden Radiumstrahlung.

Bredig und Blackadder<sup>3</sup> haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der durch Rhodium katalysierten Zersetzung der Ameisensäure durch Vergrößerung der

<sup>1</sup> Vgl. Zeitschr. f. phys. Chemie, 95, 227 (1920). Ein Kontrollversuch mit 75 cm<sup>3</sup> ursprünglich 0·08656 n.-Ameisensäure ergab nach 43 Stunden eine Titerabnahme auf 0·07528, entsprechend einer stündlichen Zersetzung von  $20\cdot10^{-6}$  Molen in den bestrahlten 75 cm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Wie maßanalytisch festgestellt wurde.

<sup>3</sup> Ch. Ztg. 1911, 1095; Z. f. phys. Ch., 81, 385 (1912).

H<sup>+</sup>-Konzentration herabgesetzt wird. Um zu sehen, ob dies auch für die Zersetzung im Lichte der Quarzlampe gilt, wurden mit zirka 0·01n.-Ameisensäurelösungen Bestrahlungen vorgenommen, bei denen die H<sup>+</sup>-Konzentration teils durch Zusatz von Bariumformiat herabgesetzt, teils durch Zusatz von Schwefel-, beziehungsweise Salzsäure erhöht wurde. Der Vorschaltwiderstand betrug nur 51 Ohm gegenüber 68 Ohm bei den früheren Ameisensäure- und Oxalsäureversuchen. Es wurden bei  $C_H \cdot 10^4 = 2$ , 9—13, 70 und 150 bei 14—18° Anfangs- und 62—70° Endtemperatur in den bestrahlten 75 cm<sup>3</sup> stündlich 60, 57, 32, 35 Millionstel mole zersetzt, entsprechend einer monomolekularen Zersetzungskonstante für Stunden und Brigg'sche Logarithmen von 0·058, 0·045, 0·030 und 0·028. Die *K* sinken also erst, wenn die H<sup>+</sup>-Konzentration ver Hundertfacht wird, auf den halben Wert, so daß diese Verzögerung auch bei den vorliegenden Versuchen mit 0·11- und 0·011n.-Oxalsäure noch nicht stark ins Gewicht fallen würde.

#### IV. Einwirkung von Quarzglasultraviolett auf Oxalsäure mit Uransalzzusatz.<sup>1</sup>

Es wurden zirka 0·01n.-Oxalsäurelösungen bestrahlt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 9·10<sup>-3</sup> Grammäquivalenten Uranyl nitrat pro Liter sank nach einstündiger Bestrahlung *O* von 5·06 cm<sup>3</sup> auf 1·87 cm<sup>3</sup>; *o*·10<sup>4</sup> von 101·4 auf 37·3, *A* von 3·59 cm<sup>3</sup> auf 2·10 cm<sup>3</sup>; <sup>2</sup> *a*·10<sup>4</sup> von 98 auf 57·4. Es war also die Abnahme des oxydimetrischen Titors größer als die des acidimetrischen. Vernachlässigen wir die hier noch sehr geringe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung und nehmen wir den Permanganatverbrauch als Maß für die noch vorhandene Oxalsäuremenge, so waren von letzterer noch 373·10<sup>-5</sup> Grammäquivalente im Liter vorhanden, somit kommen auf die während der Bestrahlung entstandene und noch nicht wieder zersetzte Ameisensäure, die auch durch die Silberreaktion nachgewiesen werden konnte, 574·10<sup>-5</sup> — 373·10<sup>-5</sup> = 201·10<sup>-5</sup> Grammäquivalente, während 319·10<sup>-5</sup> Mole Oxalsäure im Liter zersetzt wurden, entsprechend 4·10<sup>16</sup> Molekeln in der Sekunde in den bestrahlten 75 cm<sup>3</sup>, also 60mal mehr als ohne Uransatz.

Bei Anwendung einer zehnmal geringeren Menge Uranyl nitrat sind unter den gleichen Bedingungen nur mehr 0·00626 Grammäquivalente Oxalsäure und daneben 0·00194 Mole Ameisensäure nach einstündiger Bestrahlung vorhanden; es sind also 0·00189 Mole Oxalsäure zersetzt worden und für jede zersetzte Molekel war eine Molekel Ameisensäure vorhanden. Mit 9·10<sup>-4</sup> Grammäquivalenten Uranyl nitrat ergibt sich für die erste Stunde in den bestrahlten 75 cm<sup>3</sup> die Zersetzung von 2·4·10<sup>16</sup> Molekeln Oxalsäure in der Sekunde, also 60 0/10 derjenigen Geschwindigkeit, die mit der zehnmal größeren Urankonzentration beobachtet worden war und mehr als 30mal mehr als ohne Uransatz.

Mit 1·8·10<sup>-5</sup> Grammäquivalenten Uranyl nitrat im Liter sinkt nach 17·8 Stunden *O* von 5·10 cm<sup>3</sup> auf 2·60 cm<sup>3</sup>; *o*·10<sup>4</sup> von 101·8 auf 51·9, *A* von 3·74 cm<sup>3</sup> auf 2·35 cm<sup>3</sup>; *a*·10<sup>4</sup> von 102·2 auf 64·2.

Es ist also hier nach 17·8 Stunden für je zwei zersetzte Molekeln Oxalsäure nur mehr eine Molekel Ameisensäure vorhanden, da die Zersetzung der letzteren durch Uranyl nitrat sehr viel weniger beschleunigt wird<sup>3</sup> als die der Oxalsäure. Für die Zersetzung der letzteren verhält sich die Wirkung des Uranyl nitrats wie 1 : 13 : 22, wenn sich seine Konzentration wie 1 : 50 : 500 verhält.

<sup>1</sup> Über die Zersetzungsgeschwindigkeit im Sonnenlichte stellten H. Bruner und J. Kozak [Z. f. Elektrochemie, 17, 354 (1911)] Versuche an und fanden als Reaktionsprodukte CO<sub>2</sub>, CO und HCOOH.

<sup>2</sup> Der Verbrauch für das Uransalz ist abgezogen.

<sup>3</sup> Von 0·084n.-Ameisensäure und 0·0009n.-Uranyl nitrat werden pro Stunde 71·10<sup>-6</sup> Mole Ameisensäure unter den Versuchsbedingungen in den bestrahlten 75 cm<sup>3</sup> zersetzt, also nur etwa 3·5mal so viel als ohne Uransalzzusatz.

### V. Einwirkung der Radiumstrahlen auf Kaliumtetraoxalat.

Es wurde gefunden ursprünglich, beziehungsweise nach 1704-stündiger Einwirkung des Präparates »Kopf« bei 12 bis 14° auf 100  $cm^3$  Lösung, beziehungsweise beim Blindversuche:

$$O = 66.9 \text{ cm}^3, 66.9 \text{ cm}^3, 66.9 \text{ cm}^3; o.10^4 = 1334, 1334, 1334;$$

$$A = 36.60 \text{ cm}^3, 35.76 \text{ cm}^3, 36.69 \text{ cm}^3; a.10^4 = 1000, 977, 1003.$$

Für die im Verhältnis 1:10 verdünnte Lösung wurde  $\kappa.10^6$  beim Radiumversuch = 1502 ( $a.10^4 = 97.3$ ), beim Blindversuche = 1542 ( $a.10^4 = 100.3$ ) gefunden.

Mit einer zehnmal verdünnteren Lösung ergab sich nach 1054-stündiger Einwirkung von »Kopf« bei 10 bis 14°:

$$O = 6.70 \text{ cm}^3, 6.62 \text{ cm}^3, 6.70 \text{ cm}^3; o.10^4 = 133.7, 132.0, 133.7;$$

$$A = 3.68 \text{ cm}^3, 3.08 \text{ cm}^3, 3.68 \text{ cm}^3; a.10^4 = 100.6, 84.2, 100.6;$$

$$\kappa.10^6 = 1547, 1272.$$

Bei der konzentrierteren Lösung hatte der acidimetrische Titer um etwa  $2\frac{1}{2}\%$  abgenommen, während der oxydimetrische konstant geblieben war. Beim Oxalsäureversuch hatte der nach 2136 Stunden vorhandene Unterschied zwischen den beiden Titern  $25.10^{-5}$  Gramm-äquivalente betragen, das würde für 1700 Stunden und die titrierten  $24.96 \text{ cm}^3$   $0.73 \text{ cm}^3$  obiger ( $0.0682 \text{ n.}$ ) Barytlauge entsprechen, während die tatsächliche Abnahme des acidimetrischen Titers  $0.84 \text{ cm}^3$  betrug, entsprechend  $23.10^{-5}$  Grammäquivalenten. Nach den kürzlich<sup>1</sup> durchgeführten Messungen über die  $H_2O_2$ -Bildung würde man für die vorhandene  $H^+$ -Konzentration nach 1704 Stunden ohne, beziehungsweise mit Rücksicht auf die Wiederzersetzung  $12.10^{-5}$ , beziehungsweise  $9.10^{-5}$  Grammäquivalente  $H_2O_2$  in  $100 \text{ cm}^3$  berechnen, entsprechend  $0.44$ , beziehungsweise  $0.33 \text{ cm}^3$  obiger Lauge für  $25 \text{ cm}^3$ . Da aber nach den früheren Ausführungen auch aus der Oxalsäure  $H_2O_2$  entsteht, wird man den ganzen oder nahezu den ganzen Unterschied zwischen beiden Titern auf die  $H_2O_2$ -Bildung zurückführen müssen.

Die Silberreaktion, die Leitfähigkeitsmessungen und gravimetrische Bestimmungen zeigten, daß Ameisensäure nur in sehr geringen Mengen in der bestrahlten Lösung enthalten sein konnte, was einen auffallenden Unterschied gegenüber der bestrahlten ursprünglich reinen Oxalsäurelösung darstellt.

Bei der verdünnteren Lösung war auch eine Abnahme des oxydimetrischen Titers beobachtbar. Die Minderabnahme gegenüber dem acidimetrischen entsprach  $0.74 \text{ cm}^3$   $\frac{n}{20}$ -Permanganatlösung für  $25 \text{ cm}^3$  oder  $15.10^{-5}$  Grammäquivalenten  $H_2O_2$  für die bestrahlten  $100 \text{ cm}^3$ .

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

Aus dem Oxalsäureversuch würden sich für die Versuchsdauer  $12 \cdot 10^{-5}$  Grammäquivalente, beziehungsweise  $0 \cdot 60 \text{ cm}^3$  in annähernder Übereinstimmung damit berechnen.

Gemessen an der Abnahme des acidimetrischen Titers erhält man für die konzentrierte, beziehungsweise verdünnte Lösung  $\frac{m}{s}$

$12 \cdot 10^{12}$ , beziehungsweise  $13 \cdot 10^{12}$ ;  $\frac{m}{\beta}$   $12 \cdot 10^3$ , beziehungsweise

$13 \cdot 10^3$  und  $\frac{m}{n}$  in beiden Fällen zirka  $0 \cdot 4$ . Verzehnfachung der

Tetraoxalatkonzentration bedingt also keine Erhöhung der absoluten Zersetzungsgeschwindigkeit. Letztere ist innerhalb der möglichen Versuchsfehler die gleiche wie die einer Oxalsäurelösung vom gleichen acidimetrischen Titer.

Die Zersetzung nach der Gleichung  $\text{COOH} \cdot \text{COOH} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{CO}$  muß hier eine größere Rolle spielen als bei der Bestrahlung reiner Oxalsäure, da zum Unterschied von dieser, wie erwähnt, keine größeren Ameisensäuremengen, dafür aber eher mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  als dort nachgewiesen werden konnte. Allerdings dürfte wegen der kleineren  $\text{H}^+$ -Konzentration die Zersetzung der Ameisensäure auch etwas rascher erfolgen.

## VI. Einwirkung von Quarzglasultraviolett auf Kaliumtetraoxalat ohne Uransalzzusatz.

Es wurden drei Versuche angestellt. Beim ersten sank nach  $46 \cdot 4$  Stunden  $O$  von  $6 \cdot 70 \text{ cm}^3$  auf  $4 \cdot 48 \text{ cm}^3$ ,  $o \cdot 10^4$  von  $133 \cdot 7$  auf  $89 \cdot 4$ ; ferner wurden erhalten für  $A$   $3 \cdot 68 \text{ cm}^3$ ,  $1 \cdot 92 \text{ cm}^3$ ,  $a \cdot 10^4$   $100 \cdot 5$ ,  $52 \cdot 5$ ; für den zweiten Versuch mit einer Bestrahlungsdauer von  $43 \cdot 4$  Stunden wurde gefunden  $O = 66 \cdot 38 \text{ cm}^3$ ,  $62 \cdot 75 \text{ cm}^3$ ;  $o \cdot 10^4 = 1324$ ,  $1252$ ;  $A = 36 \cdot 33 \text{ cm}^3$ ,  $33 \cdot 62 \text{ cm}^3$ ;  $a \cdot 10^4 = 993$ ,  $919$ ; für den dritten Versuch mit  $48 \cdot 2$  Stunden Bestrahlungsdauer wurde gefunden  $O = 67 \cdot 36 \text{ cm}^3$ ,  $65 \cdot 00 \text{ cm}^3$ ;  $o \cdot 10^4 = 1344$ ,  $1297$ ;  $A = 45 \cdot 10 \text{ cm}^3$ ,  $42 \cdot 51 \text{ cm}^3$ ;  $a \cdot 10^4 = 1004$ ,  $946$ .

Die Abnahme des acidimetrischen Titers ist somit durchwegs größer als die des oxydimetrischen, was durch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung bedingt ist; Ameisensäure läßt sich nicht nachweisen. Gemessen an der Abnahme des acidimetrischen Titers werden in den bestrahlten  $75 \text{ cm}^3$  pro Sekunde in der verdünnten Lösung  $7 \cdot 10^{14}$ , in den beiden konzentrierteren im Mittel  $9 \cdot 10^{14}$  Molekeln Oxalsäure zersetzt, also  $50$ -, beziehungsweise  $70$ mal so viel als in der durchdringenden Radiumstrahlung unter den Versuchsbedingungen.

## VII. Einwirkung von Quarzglasultraviolett auf Kaliumtetraoxalat mit Uransalzzusatz.

Bei einstündiger Bestrahlung wurde gefunden:  $O = 6 \cdot 72 \text{ cm}^3$ ,  $4 \cdot 99 \text{ cm}^3$ ;  $o \cdot 10^4 = 134 \cdot 1$ ,  $99 \cdot 6$ ;  $A = 3 \cdot 67 \text{ cm}^3$ ,  $2 \cdot 95 \text{ cm}^3$ ;  $a \cdot 10^4 = 100 \cdot 3$ ,  $80 \cdot 6$ . Der Verbrauch an Barytlaug für das vorhandene Uranylinitrat ( $9 \cdot 10^{-4}$  Grammäquivalente

<sup>1</sup>  $0 \cdot 05555 \text{ n}$ -Barytlaug.

im Liter) ist bereits abgezogen. Die gleiche Lösung, eine Stunde im farblosen Glaskolben bestrahlt, gab  $O = 6 \cdot 32 \text{ cm}^3$ ,  $o \cdot 10^4 = 126 \cdot 1$ ,  $A = 3 \cdot 54 \text{ cm}^3$ ,  $a \cdot 10^4 = 96 \cdot 7$ .

Zum Unterschiede von der Zersetzung ohne Uranzusatz ist hier in beiden Fällen die Abnahme des acidimetrischen Titors bedeutend größer als die des oxydimetrischen. Daraus läßt sich berechnen, daß für jede zersetzte Oxalsäuremolekel eine Molekel Ameisensäure entstanden sein muß, letztere konnte auch qualitativ durch die Silberreaktion nachgewiesen werden. Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  kommt bei der kurzen Bestrahlungszeit noch nicht in Betracht.

In der Sekunde sind im Quarzgefäß in den vorhandenen  $75 \text{ cm}^3$   $22 \cdot 10^{15}$ , im Glasgefäß in den vorhandenen  $65 \text{ cm}^3$   $4 \cdot 10^{15}$  Molekeln Oxalsäure zersetzt worden.

Zusatz von  $9 \cdot 10^{-4}$  Grammäquivalenten Uranylнитrat pro Liter bedingt hier ebenso wie bei freier  $0 \cdot 01 \text{ n}$ -Oxalsäure eine Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit auf den dreißigfachen Betrag und ebenso wie dort die Nachweisbarkeit der Ameisensäure nach der Bestrahlung, da der Uranzusatz die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ameisensäure viel weniger vergrößert als die der Oxalsäure.

### VIII. Einwirkung der Radiumstrahlen auf Kaliumchlorat.

In den wiederholt beschriebenen Erlenmeyer-Kolben wurden mit dem Präparat Nr. 17  $100 \text{ cm}^3$  einer  $0 \cdot 1 \text{ n}$ .  $\text{KClO}_3$ -Lösung bei  $8$  bis  $10^\circ$  durch  $1706$  Stunden bestrahlt, ferner  $100 \text{ cm}^3$  einer  $0 \cdot 01 \text{ n}$ .  $\text{KClO}_3$ -Lösung bei  $12$  bis  $14^\circ$  durch  $1054$  Stunden. Danach zeigte sich in beiden Fällen eine die möglichen Versuchsfehler nicht übersteigende Zunahme des molaren Leitvermögens um  $0 \cdot 2$  bis  $0 \cdot 3 \%$  gegenüber den Blindversuchen, was auf eine geringe Reduktion zu Chlorid deutet, da die Beweglichkeit des  $\text{Cl}'$  größer als die des  $\text{ClO}_3'$  ist. Aus der Opaleszenz zu schließen, die beim Zusatz von Silbernitrat eintritt, kann selbst in der  $0 \cdot 01 \text{ n}$ -Lösung die Reduktion sicher weniger als  $1\%$  der vorhandenen Molekeln betroffen haben, woraus sich

$$\frac{m}{s} < 10^{12}, \quad \frac{m}{\beta} < 10^3, \quad \frac{m}{n} < 0 \cdot 03$$

ergibt. Es wird also  $\text{KClO}_3$  in wässriger Lösung nur in äußerst geringem Maße zu  $\text{KCl}$  und Sauerstoff zersetzt und es ist die Zahl der reduzierten  $\text{KClO}_3$ -Molekeln sehr viel kleiner als die der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare.

### IX. Einwirkung von Quarzglasultraviolett auf Kaliumchlorat.

Nach W. Oertel<sup>1</sup> werden wässrige Lösungen von Alkalichloraten in Quarzgefäßen bei genügend langer Bestrahlung mit der Quecksilberlampe quantitativ in Halogenid und Sauerstoff gespalten. Die äußerst geringfügige Reduktion, die unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung zustande gekommen war, ließ es wünschenswert erscheinen, auch einige Bestrahlungen mit der Quecksilberlampe mit der eigenen Versuchsanordnung<sup>2</sup> vorzunehmen.

<sup>1</sup> Bioch. Z., 60, 480 (1914).

<sup>2</sup> Mit  $68 \text{ Ohm}$  Vorschaltwiderstand wie bei den meisten früheren Versuchen.

Nach 64-stündiger Bestrahlung bei 45 bis 50° war das molare Leitvermögen bei 25° nach Ersatz des verdunsteten Wassers bei einer 0·02 n.-Lösung bei dieser, der halben und der Viertelkonzentration von 126·2, 128·9, 131·2 auf 126·2, 129·5, 131·5, also eher noch weniger als in der Radiumstrahlung gestiegen, während die Trübung mit Silbernitrat stärker war.

Jedenfalls ist die Reduktion nach 64-stündiger Bestrahlung mit der Quecksilberlampe ungefähr von derselben Größenordnung wie nach 1000-stündiger Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen unter den beiderseitigen Versuchsbedingungen.

Nach 46-stündiger Bestrahlung von 0·0305, beziehungsweise 0·0309 g  $\text{KClO}_3$ , erhalten durch Abdampfen von je 24·96 g der beim Radium-, beziehungsweise Blindversuch verwendeten Lösungen, in 9 cm Abstand waren die Gewichte auf 0·0299, beziehungsweise 0·0304 g gesunken, was einer Umwandlung von 5  $\frac{0}{10}$  des vorhandenen  $\text{KClO}_3$  in  $\text{KCl}$  entsprechen würde, doch war die tatsächliche Reduktion, wie sich aus Leitfähigkeitsmessungen und durch Titration mit Silbernitrat ergab, nur etwa halb so groß. Es ist somit auch die Reduktion des festen  $\text{KClO}_3$  im Quarzglasultraviolett in der eigenen Versuchsanordnung sehr gering und das in der letzteren bisher für eine große Reihe von Reaktionen gefundene Verhältnis zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten einerseits in der durchdringenden Radiumstrahlung, andererseits im Quarzglasultraviolett trifft ungefähr auch in diesem Falle zu.

---