

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 151

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

15. Über die Abhängigkeit dieser Wirkung vom absorbierten Strahlenanteil nebst Notiz über die Reduktion von Kaliumpersulfat

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1922)

I. Die Abhängigkeit der chemischen Wirkung vom absorbierten Strahlenanteil.

Zur genaueren Kenntnis des zuerst von S. C. Lind¹ vermuteten und von mir² bei nahezu sämtlichen in meiner Versuchsanordnung beobachteten Reaktionen bestätigten Zusammenhanges zwischen Ionisation und chemischer Wirkung der β -, beziehungsweise γ -Strahlen war es wünschenswert, Versuche über die Abhängigkeit dieser Wirkung von der Größe des Reaktionsraumes und der Dicke und dem Material der verwendeten Strahlenfilter anzustellen.

Zu diesen Messungen wurden zunächst die schon wiederholt beschriebenen 200 cc Jenenser Erlenmeyerkolben (*B*), beziehungsweise Pulvergläser (*kp* und *gp*) verwendet, die mit 100, beziehungsweise 170 bis 180 cm³ wässriger Lösungen beschickt wurden. In diese letzteren wurden die Eproutetten unmittelbar eingestellt, in die das betreffende Präparat — »Kopf« mit 80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radium-Bariumchlorid, Nr. 17 mit 110·4 mg Radiummetall in 392·8 mg Radium-Bariumchlorid im Jahre 1911 — enthaltende Glasfläschchen eingeschmolzen war. Die Summe der Wandstärken von Fläschchen und Eproutette betrug etwa 1 mm. Außer-

¹ The Chemical Effects of Alpha Particles and Elektrons, New York 1921, p. 112.

² Z. f. physik. Chemie. 98, 474 (1921).

dem wurden noch zwei nach Art der Schmelzpunktbestimmungsapparate geblasene Jenenser Rundkolben verwendet von 119 cm^3 (*ks*), beziehungsweise 527 cm^3 (*gs*) Inhalt bis zu einer am Kolbenhalse angebrachten Marke. Der Abstand des zur Aufnahme der Eprouvette mit dem Präparate bestimmten, unten zugeschmolzenen, bis in die Mitte des kugelförmigen Gefäßteiles reichenden, 23 mm weiten, 0.6 mm dicken Glasrohres von den Wänden dieses kugelförmigen Gefäßteiles betrug 2 cm , beziehungsweise 3.5 cm .

Als Aktinometerflüssigkeiten wurden zirka $\frac{n}{10} \text{ H}_2\text{O}_2$, beziehungsweise $\frac{n}{10} \text{ KJ}$ -Lösungen verwendet. Erstere waren meist an Schwefelsäure 0.01 norm. , letztere zu Versuchsbeginn an $\text{HCl } 38 \cdot 10^{-5} \text{ normal.}$

Das Wasser für diese Lösungen wurde stets aus dem gewöhnlichen destillierten durch zweimalige Destillation, zuerst mit alkalischer Permanganatlösung und sodann mit Kaliumhydrosulfat, mit Benützung von Zinnkühlern bereitet.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet *z* die Zeit in Stunden, während der die Lösung des Radium-, beziehungsweise Blindversuches vor Licht geschützt in der Radiumkammer des Instituts, bei einem gegenseitigen Gefäßabstand von 30 bis 40 cm bei l° aufbewahrt wurde. Unter *a₀*, *a_r*, *a_b* sind die Grammäquivalente H_2O_2 , beziehungsweise Jod pro Liter angegeben, die zu Versuchsbeginn, beziehungsweise nach *z* Stunden beim Radium, beziehungsweise Blindversuche vorhanden waren; unter *m* findet man die Zahl der in der Sekunde in der insgesamt vorhandenen Flüssigkeitsmenge zersetzten Molekeln H_2O_2 , beziehungsweise *KJ*; *m_{0.1}* gibt diese Zahl, umgerechnet auf eine genau 0.1 normale H_2O_2 -Lösung. Unter β , beziehungsweise γ findet man die unter den seinerzeit¹ besprochenen Voraussetzungen von der in die Flüssigkeit gelangenden und dort absorbierten primären β -, beziehungsweise γ -Strahlung erzeugte Zahl von Ionenpaaren. Dabei wurde angenommen, daß bei unmittelbarem Eintauchen der das Präparat enthaltenden Eprouvette in die Flüssigkeit, wo also auf dem kürzesten Wege 1 mm Glas zu durchsetzen war, nur mehr ein Viertel — statt wie früher meist angenommen ein Drittel — der primären β -Strahlung von RaC in die Flüssigkeit gelangt und dort absorbiert wird. Die Gesamtzahl der pro Sekunde erzeugten Ionenpaare gibt $n = \beta + \gamma$. Unter Strahlenfilter ist das Material und dessen Dicke in Millimetern angegeben, die von den Strahlen auf dem kürzesten Wege zu durchsetzen war, wobei *g* Glas, *m* Messing bedeutet.

1. Versuche mit Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Die Versuche Nr. 1 bis 13 waren mit entsprechend verdünntem, gewöhnlichem Merck'schen Perhydrol — Konservierungsmittel Harnsäure — angestellt, bei Nr. 14 bis 21 wurde die Spezialsorte für die Tropen — Konservierungsmittel Barbitursäure² — verwendet. Bei Nr. 22 bis 33 wurden Lösungen benützt, die durch Verdünnen von zirka 90prozentigem H_2O_2 gewonnen waren, das durch Destillation im Vakuum aus der Spezialsorte für die Tropen bereitet worden war.³

In der Tabelle 1 bedeutet noch $k_r = \frac{1}{z} \log \frac{a_b}{a_r}$, $k_b = \frac{1}{z} \log \frac{a_0}{a_b}$. Ein vertikaler Strich in der Rubrik »Kassa« bedeutet, daß die Gefäße mit dem Radiumversuche in der Radiumkassa, in der sich allerdings kein Präparat von vergleichbarer Stärke befand, aufbewahrt wurden, ein horizontaler Strich, daß die Aufbewahrung, wie oben beschrieben, in der Radiumkammer stattfand.

¹ Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921). Diese Mitteilungen Nr. 142.

² D. R. P. 216263, Chem. C. 08 II, 1653.

³ Die Nummern jener Versuche, die gleichzeitig liefen, sind durch eckige, die jener Versuche, bei denen die gleichen Lösungen benützt wurden, durch geschlungene Klammern verbunden. Sonst wurden die Lösungen vor Versuchsbeginn frisch bereitet durch Verdünnen der betreffenden konzentrierten Lösung, die für 1 bis 8, 9 bis 13, 14 bis 21, 22 bis 29, 30 bis 33 jeweilig dieselbe war.

Die Gehaltsbestimmungen erfolgten durchaus durch Titration von je 25 cm^3 H_2O_2 -Lösung mit zirka $\frac{n}{20}$ $KMnO_4$ -Lösung, von welcher daher meist 40 bis 48 cm^3 verbraucht wurden, die k nachstehender Tabelle sind unmittelbar aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter berechnet, stimmen daher nicht immer völlig mit den aus den abgerundeten a obiger Tabelle berechenbaren überein.

Die Versuchsnummern der Tabelle 1 entsprechen der zeitlichen Reihenfolge.

Bei den mit nicht destilliertem Perhydrol ausgeführten Versuchen fällt die schlechte Reproduzierbarkeit auf, namentlich beim Vergleich von Lösungen, die aus verschiedenen Sendungen bereitet worden waren. Bei der Tropensorte ergibt sich eine geringere Zersetzungsgeschwindigkeit als bei der gewöhnlichen, besonders beim Vergleiche mit der bei den Versuchen 1 bis 8 benützten Sendung. Bei Nr. 18, 19, 20 wurde die gleiche Lösung wie bei Nr. 16 und 17 benützt, und zwar bei Nr. 18 die nicht bestrahlte, die an H_2O_2 zirka 0.1, an H_2SO_4 zirka 0.01 norm. bei 10 bis 12° durch 7 Tage aufbewahrt worden war, bei Nr. 19 und 20, die durch 7 Tage bei 3° bestrahlte (Nr. 17) Lösung, die dann noch bei 10 bis 12° durch 7, beziehungsweise 14 Tage aufbewahrt worden war.

Man sieht, daß der Unterschied gegenüber dem gewöhnlichen Perhydrol durch das Stehenlassen in verdünnter, schwach schwefelsaurer Lösung geringer wird, und zwar auffallenderweise bei der bestrahlten Lösung langsamer als bei der nicht bestrahlten.

Bei Versuch 20 und den folgenden war das das Präparat 17 enthaltende Fläschchen in eine neue, farblose Eprouvette eingeschmolzen, während bei den vorangegangenen Versuchen — ebenso wie beim Präparate »Kopi« — die alte, durch 11jährige Strahlenwirkung schon sehr stark gebräunte Eprouvette vorhanden war. Die wesentlich höhere Zersetzungsgeschwindigkeit, die nach Ersatz dieser alten, stark gebräunten Eprouvette durch eine neue beobachtet wurde, könnte einen Teil der Unstimmigkeit zwischen den im Jahre 1921 einerseits und den in den Jahren 1911 und 1912 andererseits erhaltenen Werten für die Bildungsgeschwindigkeit des H_2O_2 ¹ erklären. Dem steht allerdings gegenüber, daß bei Nr. 19 und Nr. 20 das Präparat selbst in das gleiche, ebenfalls stark gebräunte, allerdings nur 0.27 mm dickwandige Fläschchen eingeschlossen war und ferner, wie Versuch 3 zeigt, Umwicklung der allerdings gebräunten Eprouvetten mit Stanniolpapier gar keine Abschwächung bedingt und auch bei der neuen, noch nicht verfärbten Eprouvette Anbringung von undurchsichtigen Strahlenfiltern jedenfalls keine stärker abschwächende Wirkung hat, als sich aus der dadurch bedingten Verminderung der β -Strahlenwirkung allein berechnen läßt.

Ein Vergleich von 10 und 11 zeigt, daß die Aufbewahrung der Radiumversuchslösung in der Kassa statt außerhalb derselben, aber in der gleichen Kammer keine Erhöhung der $\frac{m_{0.1}}{n}$ bewirkt, wie man dies vielleicht aus den im allgemeinen höheren Werten der Versuche Nr. 1 bis 8 hätte schließen können.

Selbst bei gleichem Gefäße (k_s), »Strahlenfilter« und Präparat (K) schwanken bei den Versuchen mit nicht destilliertem H_2O_2 die $k_r \cdot 10^5$ zwischen 29 (Nr. 1) und 4 (Nr. 16), die $\frac{m_{0.1}}{n}$ zwischen 37 und 5. Trotzdem erkennt man schon hier aus den Ergebnissen mit verschiedenen Strahlenfiltern, daß die Verteilung der Wirkung der β - und γ -Strahlung nach dem Ionisationsvermögen von deren in der Flüssigkeit absorbiertem Anteil ungefähr richtig ist. Damit wird die früher² ausgesprochene Vermutung, daß der Anteil der

¹ Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 315 (1921); diese Mitteilungen Nr. 142.

² Z. f. physik. Ch. 98, 474 (1921) und Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921).

Tabelle 1.

Nr.	Pp.	Gf.	Strahlenfilter	10^{-13} $\beta+\gamma$	z	λ°	Kassa	$c \cdot 10^4$	10^5				10^{-14}		$m \cdot 0.1$	
									a_0	ab	ar	k_r	kb	m	$m_{0.1}$	m
{ 1	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	168.5	9		82	1078	963	28.9	—	6.84	6.67	38	37
{ 2	>	>	2 g	0.3+1.2	168	9		82	1070	982	22.2	—	5.25	5.12	35	34
{ 3	>	>	2 g + 0.01 Sn	0.3+1.2	169	8		82	1056	965	23.2	0.9	5.39	5.35	36	36
4	>	gs	1.5 g	0.6+2.0	169	5		81	974	908	17.3	0.6	16.5	17.4	64	67
5	>	ks	1.5 g + 0.3 m	0.15+7.2	189.5	6		96	951	884	16.3	0.5	3.44	3.76	25	28
{ 6	>	>	1.5 g	0.6+1.2	169	4		96	942	863	22.0	0.6	4.56	5.07	25	26
{ 7	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	169	4		96	942	887	14.8	0.6	13.7	14.9	37	40
{ 8	K	ks	1.5 g + 2 Pb	—	169	4		104	971	948	6.1	—	1.36	1.41	14	14
{ 9	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	169	4	—	104	971	941	8.0	—	7.76	8.05	21	22
{ 10	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	169	4		62	957	921	9.7	—	2.13	2.23	12	12
{ 11	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	169	4	—	62	957	933	6.6	—	6.20	6.61	17	18
{ 12	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	192	4	—	101	960	937	5.0	0.5	1.10	1.15	6	6
{ 13	17	gs	1.5 g + 2 Pb	—	192	4	—	101	960	939	4.4	0.5	4.32	4.43	20	20
{ 14	17	ks	1.5 g	0.9+1.7	167.5	3	—	101	972	946	6.9	0.2	1.49	1.59	6	6
{ 15	K	gs	1.5 g	0.6+2.0	167.5	3	—	101	972	960	3.0	0.2	2.87	3.02	11	12

{16}	K	<i>ks</i>	1.5 g	0.6+-1.2	167	3	—	101	971	970	955	4.0	0.2	0.90	0.92	5	5
17	17	<i>gs</i>	1.5 g	0.9+-2.8	167	3	—	101	971	970	960	2.8	0.2	2.62	2.82	7	7
18	17	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+-1.7	169	2	—	101	966	959	896	17.3	2.0	3.73	3.99	14	15
19	17	»	1.5 g	0.9+-1.7	168	4	—	101	959	959	934	6.7	—	1.49	1.55	6	6
20	17	»	1.5 g	0.9+-1.7	164	2	—	101	959	957	919	10.6	0.5	2.32	2.44	9	9
21	17	»	1.5 g	0.9+-1.7	168	2	—	101	972	972	955	4.5	—	1.01	1.04	4	4
22	17	»	1.5 g	0.9+-1.7	167	3	—	110	977	974	930	12.1	0.8	2.64	2.79	10	11
23	17	»	1.5 g + 0.3 m	0.2+-1.7	168.5	4	—	110	974	968	926	11.3	1.7	2.50	2.61	13	14
24	17	»	1.5 g	0.9+-1.7	215	6	—	105	930	920	854	15.0	2.3	3.08	3.46	11	13
25	17	<i>gs</i>	1.5 g	0.9+-2.8	168	6	—	101	963	950	928	6.1	2.7	5.72	6.14	15	17
26	17	<i>E</i>	1 g	1.8+-1.7	168.5	5	—	101	950	941	862	22.5	2.6	4.07	4.49	11	13
27	17	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+-1.7	168	5	—	101	942	936	877	16.6	1.6	3.53	3.83	14	15
28	17	<i>kp</i>	1 g	1.8+-2.0	168	5	—	101	958	945	875	19.9	3.5	5.88	6.48	15	17
29	17	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+-1.7	121.4	6	—	01	1016	999	777	90.0	5.9	18.3	20.8	70	80
30	17	<i>gp</i>	1 g	1.8+-2.0	168	6	—	99	972	967	876	25.5	1.4	8.21	8.90	22	23
31	17	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+-1.7	168	7	—	99	—	942	853	25.7	—	5.32	5.93	20	23
32	17	»	1.5 g	0.9+-1.7	168	-8	—	813	813	24.4	19.1	63	907	0.32	14.5	0.12	56
33	17	»	1.5 g	0.9+-1.7	168	9	—	811	811	13.8	10.8	65	1053	0.18	15.0	0.07	58

1 Neutrale Lösung. 2 0.0990 norm. Na₂Co³⁺-Lösung.

γ -Strahlung, beziehungsweise der von dieser hervorgerufenen sekundären β -Strahlung an der Gesamtwirkung in meiner Versuchsanordnung ein sehr beträchtlicher ist, bestätigt.

In der Erwartung, besser reproduzierbare Zahlen zu erhalten, wurden auch Versuche mit destilliertem H_2O_2 angestellt (Nr. 22 bis 33). Hier schwanken bei gleichem Gefäß (k_s), »Strahlenfilter«, Präparat (17) und zirka 0·01 norm. H_2SO_4 , die $k_r \cdot 10^4$ nur zwischen 12 (Nr. 22) und 26 (Nr. 31),¹ die $\frac{m_{0.1}}{n}$ zwischen 11 und 23, also nur im Verhältnis 1:2 gegenüber 1:7 beim nicht destillierten H_2O_2 .

Die bei andern Gefäßen und anderen »Strahlenfiltern« gefundenen $\frac{m_{0.1}}{n}$ liegen bei den Versuchen mit destilliertem H_2O_2 innerhalb der Schwankungsgrenzen der im gleichen Gefäß gefundenen Werte, was eine schärfere Bestätigung obiger Vermutung über die Verteilung der Wirkung auf die β - und die γ -Strahlung darstellt: Das Gesamtmittel der $\frac{m_{0.1}}{n}$ bei destilliertem 0·1 norm.

H_2O_2 und 0·01 norm. H_2SO_4 beträgt 16, im kleinen Schmelzpunktsgefäß mit 1·5 mm Glas ebenfalls, mit 1·5 mm Glas und 0·3 mm Messing 14, im großen Schmelzpunktsgefäß mit 1·5 mm Glas 17, im Erlenmeyer, im kleinen und im größeren Pulverglase mit je 1 mm Glas 13, beziehungsweise 17, beziehungsweise 23. Trotzdem die Abweichungen bei weitem nicht die bei völlig gleichen Gefäßen möglichen erreichen, scheinen, zumal wenn man auch die Versuche mit nicht destilliertem H_2O_2 heranzieht, bei gleicher Gefäßform die $\frac{m_{0.1}}{n}$ im größeren Gefäße größer zu sein als im kleineren.

Versuch Nr. 29 zeigt, daß bei Übergang von an H_2SO_4 0·01 norm. zirka 0·1 norm. H_2O_2 -Lösungen zu gleich konzentrierten, aber neutralen die Zersetzungsgeschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen etwa verfünffacht wird, sich also ungefähr im gleichen Verhältnisse vermehrt wie die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung. Dagegen erfährt letztere noch eine außerordentliche Vergrößerung, wenn man von neutralen zu an Na_2CO_3 zentelnormalen Lösungen übergeht, während die durch die Radiumstrahlung allein bewirkte Zersetzung jedenfalls keine weitere Steigerung mehr erfährt.

¹ 2·3 k ist demnach $3-6 \cdot 10^{-4}$ und für den im Erlenmeyer ausgeführten Versuch Nr. 26 $5 \cdot 10^{-4}$, was mit dem seinerzeit (vgl. Anm. 1) gleichfalls aus Versuchen im Erlenmeyer, aber mit Berücksichtigung der hier nicht in Betracht kommenden Gegenreaktion gefundenen Werte $7 \cdot 10^{-4}$ gut übereinstimmt.

II. Versuche mit Jodkaliumlösungen.

Bereits in früheren Abhandlungen¹ ist darauf hingewiesen worden, daß die in der durchdringenden Radiumstrahlung erfolgende H_2O_2 -Zersetzung eine Ausnahme macht von fast allen bisher in dieser Strahlung beobachteten Reaktionen, da die m und n hier nicht von der gleichen Größenordnung sind. Sonst könnte ja auch die von den Radiumstrahlen bewirkte H_2O_2 -Zersetzung nicht nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen vor sich gehen, sondern die diesbezüglichen Koeffizienten müßten mit sinkender H_2O_2 -Konzentration zunehmen.

Es war daher wünschenswert, auch noch eine Reaktion zu Vergleichszwecken heranzuziehen, bei der m und n von der gleichen Größenordnung sind.

Zu diesem Zwecke wurde die Zersetzung von 0·1 normalen wässrigen Jodkaliumlösungen, die zu Versuchsbeginn an HCl $38 \cdot 10^{-5}$ normal waren, nunmehr auch in den beim H_2O_2 benützten Versuchsanordnungen gemessen, nachdem sie schon seinerzeit² beobachtet und hier m und n als von gleicher Größenordnung ermittelt worden waren.

Die hier benützten Jodkaliumlösungen waren nicht ausgepumpt worden, vielmehr wurden sie in den Meß- und Reaktionsgefäßen wiederholt mit Luft bei etwa 16 bis 18° geschüttelt, so daß man annehmen kann, daß sie mindestens zwei Drittel der der Sättigungskonzentration entsprechenden Luftmenge enthielten. Nun hat Wasser, das bei 18° mit Luft von Atmosphärendruck gesättigt ist, im Liter $11 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Sauerstoff gelöst. Bei Zweidrittelsättigung mußten die Lösungen daher an Sauerstoff $7 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ normal sein.

Wie ein Blick auf die Tabelle 2 zeigt, betragen die bei den hier zusammengestellten Versuchen schließlich vorhandenen freien Jodmengen $0 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente im Liter. Wurde nun für jedes dieser Jodatome ein Äquivalent gelöster Sauerstoff verbraucht, so kann die mittlere in Lösung vorhandene Sauerstoffmenge sich in den beiden erwähnten äußersten Fällen nur von $7 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ auf höchstens — denn die Lösungen standen mit Luft in Berührung — $6 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$, beziehungsweise $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Sauerstoff im Liter vermindert haben; die betreffenden so berechneten mittleren Sauerstoffkonzentrationen stehen unter O.

Es wurde nun unter der Annahme, daß wie bei der von J. Plotnikow³ studierten Zersetzung von 0·65 bis 2·6 Molen HCl pro Liter enthaltenden KJ -Lösungen im Lichte, die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge des gelösten Luftsauerstoffs proportional ist, bei den » m korr.« eine lineare Reduktion auf die mittlere Sauerstoffkonzentration von $6 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten vorgenommen.

Wie sich aus den früheren⁴ Untersuchungen ergibt, ist diese Korrektur sicher zu hoch, da sie aber im äußersten Falle weniger als 50% beträgt, spielt dies keine Rolle. Weiters mußte für jedes durch die Titration mit Natriumthiosulfat feststellbare Grammatom Jod die ursprünglich vorhandene Säuremenge um ein Grammäquivalent abgenommen haben. Die so berechneten mittleren HCl -Konzentrationen in Molen

¹ Z. f. phys. Ch. 98, 474 (1921) und Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921). Diese Mitteilungen Nr. 142.

² Wr. Akad. Ber. IIa, 120, 1373 (1911). Diese Mitteilungen Nr. 5.

³ Z. f. phys. Ch. 58, 214 (1907); 64, 215 (1908).

⁴ Wr. Akad. Ber. IIa, 120, 1373 (1911).

pro Liter finden sich in der Tabelle 2 unter c_m . Nun konnte seinerzeit¹ gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der in der Radiumstrahlung erfolgenden Jodkaliumzersetzung mit wachsender HCl-Konzentration zunimmt, aber in steigendem Maße langsamer als dieser proportional. So ergibt sich aus dem damals mit 0·1 norm. JK und dem Präparate Nr. 7, das 80 mg Radiummetall enthielt und somit ungefähr gleich stark war wie das hier benützte Nr. 17, ausgeführten Versuche der Tabelle IX,² wenn man mit v die Zersetzungsgeschwindigkeiten, bezogen auf die bei $c_m = 3·4·10^{-5}$ gefundene als Einheit, bezeichnet:

$c_m \cdot 10^5$	3·4	16	28	54	182
$\frac{c_m}{3·4} \cdot 10^5$	1	5	5	16	53
$\left[\frac{c_m}{3·4} \cdot 10^5 \right]^{2/3}$	1	2·9	4·0	6·5	14
$\left[\frac{c_m}{3·4} \cdot 10^5 \right]^{1/2}$	1	2·2	2·8	4·0	7·3
v	1	2·7	4·4	4·7	6·2

Bis $c_m = 28 \cdot 10^{-5}$ ist somit die Zersetzungsgeschwindigkeit eher der Potenz $2/3$, von da ab eher der Potenz $1/2$ der c_m proportional. Es wurde nun im vorliegenden Falle, wo die c_m zwischen 28 und $33 \cdot 10^{-5}$ lagen, Proportionalität mit der Potenz $2/3$ — der gleichen, die auch J. Plotnikow in seiner erwähnten Untersuchung über die Zersetzung von Jodkaliumlösungen im Lichte findet — angenommen; die »m korr.« sind so auf die mittlere HCl-Konzentration von $31 \cdot 10^{-5}$ Molen pro Liter reduziert.

Für die Jodtitration wurden je 100 cm^3 der Lösung des Radium-, beziehungsweise des Blindversuches mit einer zirka $1/240$ norm. Natriumthiosulfatlösung, deren Titer öfters kontrolliert wurde, titriert, so daß der Verbrauch bei den bestrahlten Lösungen etwa 2 bis 5 cm^3 betrug. Die Lösungen sowohl beim Radium als auch beim Blindversuche standen stets außerhalb der Kassa, aber vor Licht geschützt.

Es wurde durchwegs das Präparat 17 verwendet. Die Versuchsnummern der Tabelle 2 entsprechen ebenso wie die Tabellenummern selbst der zeitlichen Reihenfolge der Versuche.

Für jeden Versuch wurden die Lösungen frisch bereit.

Nachstehende Versuche bestätigen das schon seinerzeit gefundene Ergebnis, daß m und n von der gleichen Größenordnung sind.

In bezug auf die Verteilung der Wirkung auf die β - und die γ -Strahlen stehen sie im allgemeinen im Einklange mit den beim H_2O_2 gemachten Beobachtungen.

Im gleichen Gefäß, mit gleichem Strahlenfilter und bei gleicher Versuchsdauer sind die $\frac{m \text{ korr.}}{n}$ weit besser reproduzierbar als selbst

bei den mit destilliertem H_2O_2 ausgeführten Versuchen, da die Abweichungen nur 6 bis 7% betragen, wie Nr. 2 und 5, beziehungsweise Nr. 4 und 7 zeigen. Auch der für Nr. 8 erhaltene Wert stimmt recht gut mit den für Nr. 2 und 5 gefundenen Werten

¹ Wr. Akad. Ber. IIa, 120 1373 (1911).

² Wr. Akad. Ber. IIa, 120, 1182 (1911); bei Versuch Nr. 2, Präp. 7, sind in der Rubrik (c—N)·10⁶ die Zahlen für »Schluß« und »Mittel« zu vertauschen.

Tabelle 2.

Nr.	Gf.	Strahlenfilter	10^{13} $\beta+\gamma$	z	t°	$c_m \cdot 10^5$	10^5			10^{-13}		$\frac{m}{n}$	$\frac{m \text{ kor.}}{n}$	$0 \cdot 10^5$
							a_r	ab	$ar-ab$	m	$m \text{ kor.}$			
1	<i>gs</i>	1.5 g	0.9+2.8	167	11	33.3	9.33	—	9.33	4.50	4.50	1.32	1.22	69
2	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+1.7	168	12	30.8	14.46	0.28	14.18	1.69	1.69	0.65	0.65	67
3	<i>gp</i>	1.0 g	1.8+2.0	168	13	32.2	11.50	—	11.50	2.07	1.99	0.53	0.52	68
4	<i>E</i>	1.0 g	1.8+1.7	168	14	31.0	14.04	—	14.04	1.45	1.45	0.41	0.41	67
5	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+1.7	168	15	31.3	13.43	0.25	13.18	1.57	1.58	0.60	0.61	67
6	<i>s</i>	1.5 g	0.9+1.7	317	15	28.4	19.21	1.63	17.58	1.11	1.24	0.46	0.46	64
7	<i>E</i>	1.0 g	1.8+1.7	168	16	30.5	15.03	—	15.03	1.55	1.58	0.44	0.45	66
8	<i>ks</i>	1.5 g + 0.3 m	0.2+1.7	168	16	31.9	12.13	0.40	11.73	1.40	1.35	0.73	0.71	68

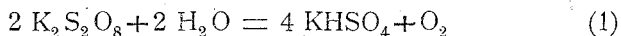
überein, was beweist, daß die durch die Messinghülse bewirkte Abschwächung der primären β -Strahlenwirkung annähernd richtig in Rechnung gestellt ist.

Bei längerer Versuchsdauer nimmt die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit ab; im größeren Schmelzpunktsapparat wird ein größeres $\frac{m \text{ kor.}}{n}$ beobachtet als im kleineren, in diesem wieder ein größeres als im Erlenmeyer und im Pulverglas. Die gleiche Abweichung zwischen den beiden Schmelzpunktsapparaten konnte, wie erwähnt, auch beim H_2O_2 festgestellt werden, nicht aber obige Abweichung gegenüber den anderen Reaktionsgefäßen.

Diese Unstimmigkeiten müssen im Falle der verschieden langen Versuchsdauer auf Sekundärreaktionen, sonst aber auf Sekundärstrahlenwirkungen zurückgeführt werden. Auch H. J. M. Creighton und A. St. Mackenzie¹ nehmen Neben-, beziehungsweise Gegenreaktionen an, da sie unter bestimmten Bedingungen oberhalb 24° wieder Abnahme der ausgeschiedenen Jodmengen fanden und deren Vergrößerung, wenn sie die Radiumstrahlen vorher durch ein 6 mm dickes Bleiblech gehen ließen. Bei den eigenen Versuchen bedingt weitgehende Abschirmung der primären β -Strahlen dagegen stets eine Verminderung der Jodabscheidung.

II. Notitz über die Reduktion von Kaliumpersulfat.

Die Persulfate zerfallen in wässriger Lösung — langsam in der Kälte, rasch in der Hitze — bekanntlich in Sauerstoff und saure Sulfate, beziehungsweise Sulfate und freie Schwefelsäure, Kaliumsulfat also nach der Gleichung:



Dieser Zerfall erfolgt annähernd nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen,² doch steigen die diesbezüglichen »Konstanten« mit fortschreitender Reaktion an, da die entstehenden H^+ beschleunigend wirken.

Mit Rücksicht darauf, daß schon wiederholt Reduktionswirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung beobachtet werden konnten — so beim Ferrosulfat³ und beim chlorsauren Kalium⁴ — war es von Interesse, ob sich eine solche Wirkung auch hier feststellen ließe und wenn ja, ob die Zahl der reduzierten Molekeln sehr viel kleiner ist als die Zahl der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare wie beim Kaliumchlorat oder von der gleichen Größenordnung mit dieser wie beim Ferrosulfat oder endlich, ob sich ähnliche Erscheinungen ergeben würden wie bei der Zersetzung des H_2O_2 in verdünnt wässriger, saurer oder neutraler Lösung, wo die Radiumstrahlung anscheinend den spontanen nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen erfolgenden Zerfall nur beschleunigt.⁵

Das Ergebnis dieser in den wiederholt benützten und beschriebenen Erlenmeyerkolben mit einer 0·04 und einer 0·004 molaren $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung angestellten Versuche findet sich in der Tabelle 3.

¹ Am. Chem. Journ. 39, 474 (1908).

² Vgl. Levi und Migliorini, Gazz. chimica Italiana. 36, II, 599 (1906).

³ Wr. Akad. Ber. IIa, 121, 1354 (1912).

⁴ Ebenda, IIa, 130, 479 (1921).

⁵ Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921) und Z. f. phys. Ch. 98, 474 (1921).

Tabelle 3.

Nr.	Pr.	$n \cdot 10^{-13}$	v	z	l°	A_r	A_b	$\cdot 10^4$				$kb \cdot 10^6$	$m \cdot 10^{-13}$	$\frac{m}{n}$	
								a_r	ab	$a_r - ab$	p_r				pb
1	K	2.5	100	0	18	0.60	0.60	14.9	14.9	—	397.1	397.1	—	—	
								39.8	23.1	16.7	384.7	393.0	9	2.65	1.06
								49.7	27.3	22.4	379.7	390.9	12	1.88	0.82
2	17	3.5	100	0	18	0.06	0.06	1.5	1.5	—	39.7	39.7	—	—	
								19.4	2.5	16.9	30.7	39.2	10	2.69	0.77
								26.1	3.7	22.4	27.3	38.6	35	1.80	0.54

Darin bedeuten v das während der betreffenden Versuchsdauer vorhandene Flüssigkeitsvolumen in cm^3 ; A_r und A_b die für 24.96 cm^3 der Radium-, beziehungsweise Blindversuchsmenge verbrauchte Anzahl cm^3 0.06204 norm. Barytflauge; a_r , ab die daraus berechnete Anzahl Mole $KHSO_4$, beziehungsweise Äquivalente $K_2S_2O_8$, die pro Liter entstanden, beziehungsweise verschwunden sind; p_r und pb die noch vorhandenen Mole $K_2S_2O_8$, gefunden durch Subtraktion der für die Zeit t geltenden $\frac{a_r}{2}$, beziehungsweise $\frac{ab}{2}$ von den ursprünglich vorhandenen p_r ; die so erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Beobachtungsfehler mit den direkt — sei es aus dem Mehrverbrauch an Barytflauge nach dem Aufkochen, sei es durch Titration mit Ferrosulfat — ermittelten überein; kb ist die monomolekulare Zerfallskonstante für Brigg'sche Logarithmen und Stunden für das Persulfat der Blindversuchslösung; m die Zahl der Molekeln $K_2S_2O_8$, die in der Sekunde in der vorhandenen Menge Lösung beim Radiumversuche zerfallen, vermindert um die betreffende Anzahl beim Blindversuche, $1 kb$ und m sind von der vorangehenden Bestimmung ab gerechnet.

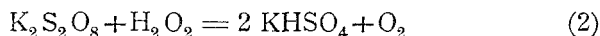
1) Dadurch erscheint die auf die Radiumstrahlung allein zurückzuführende Zersetzung etwas zu groß, denn die spontane Zersetzung ist wegen der durch den größeren Umsatz bedingten höheren mittleren Wasserstoffionkonzentration beim Radiumversuche größer als beim zugehörigen Blindversuche. Indessen kann der beschleunigende Einfluß der Wasserstoffionen verhältnismäßig nicht groß sein, sonst würden die Anfangswerte der kb bei Nr. 2 nicht ebenso groß wie bei Nr. 1 sein, trotzdem im ersten Falle die mittlere Wasserstoffionkonzentration zehnmal größer war als im letzteren. Es wurde daher auch davon abgesehen, obigen Fehler zu korrigieren, zumal er dadurch noch eine Verminderung erfährt, daß die mittlere Kaliumpersulfatkonzentration bei den Radiumversuchen kleiner war als bei den zugehörigen Blindversuchen.

Sieht man ab von der etwas verschiedenen Stärke der verwendeten Präparate, vergleicht man also nur die m , dann findet man in der konzentrierteren und in der zehnfach verdünnteren Persulfatlösung die gleiche absolute Zersetzungsgeschwindigkeit, ähnlich wie sich dies bei der Einwirkung auf Kaliumtetraoxalatlösungen ergeben hatte.¹ Berücksichtigt man die verschiedene Stärke der Präparate, vergleicht man also die $\frac{m}{n}$, dann findet man in der zehnfach konzentrierten Lösung eine um ein Drittel größere absolute Zersetzungsgeschwindigkeit als in der verdünnteren.

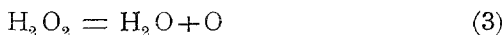
In beiden Lösungen werden die $\frac{m}{n}$ bei den zweiten Bestimmungen kleiner als bei den ersten gefunden. Indessen übersteigen die Abweichungen kaum die möglichen Beobachtungsfehler und würden viel geringer erscheinen, wenn die $\frac{m}{n}$ nicht, wie bemerkt, von den jeweilig vorangegangenen Zeiten und Bestimmungen, sondern auch bei den zweiten Bestimmungen von der Zeit des Versuchsbeginns ab gerechnet worden wären.

Jedenfalls erkennt man, daß die Zahl der zersetzten Molekeln Kaliumpersulfat von der gleichen Größenordnung ist wie die der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare. Somit schließt sich in dieser Beziehung diese Reduktion der des Ferrosulfats an und unterscheidet sich wesentlich sowohl von der des Kaliumchlorats als auch von der durch die Radiumstrahlung bewirkten Zersetzung des H_2O_2 .

Nun haben T. S. Price und A. D. Denning² gezeigt, daß die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung durch Zusatz von Kaliumpersulfat vergrößert wird, letzteres selbst dabei aber nur wenig zersetzt wird nach der Gleichung



sondern hauptsächlich katalytisch auf die Reaktion



wirkt.

Wenn daher auch nach den früheren Messungen³ die Zahl der in der Radiumstrahlung gebildeten H_2O_2 -Molekeln von der gleichen Größenordnung wie die der zersetzten Persulfatmolekeln ist, so müssen letztere doch zum größten Teile durch direkte Einwirkung der Radiumstrahlung zersetzt worden sein und nicht nach Gleichung (2),

¹ Wr. Akad. Ber., IIa, 130, 469 (1921); diese Mitteilung Nr. 144; S. 479, Zeile 4 von oben soll es »kleiner« statt »größer« heißen.

² Z. f. physik. Chemie. 46, 89 (1903).

³ Z. f. physik. Chemie. 98, 474 (1921).

da nach den eben genannten Autoren das entstandene H_2O_2 unter der katalytischen Wirkung des Kaliumpersulfats sogar schon bei Abwesenheit einer Radiumstrahlung rascher nach Gleichung (3) zerfällt als es nach Gleichung (2) reagieren kann.

III. Zusammenfassung.

Die von den durchdringenden Radiumstrahlen bewirkten Zersetzungen von H_2O_2 in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen und von KJ in saurer Lösung werden in Gefäßen von verschiedener Form und Größe mit verschiedenen »Strahlenfiltern« gemessen. Dabei wird die frühere Annahme, daß sich die Wirkung auf die primäre β - und die γ -Strahlung im Verhältnis zu der von dem absorbierten Anteil dieser Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Zahl der Ionenpaare verteilt, bestätigt gefunden und damit auch die Vermutung, daß der Anteil der γ -Strahlung, beziehungsweise der von dieser erzeugten Sekundärstrahlung an der chemischen Wirkung ein sehr beträchtlicher ist.

Bei gleicher Gefäßform ist bei Vervierfachung des Reaktionsraumes die relative Wirkung um etwa 30 bis 40% zu groß, was auf sekundäre Einflüsse zurückgeführt wird.

Beim Übergang von neutralen zu an Na_2CO_3 0·1 norm. H_2O_2 -Lösungen erfährt die Geschwindigkeit der von der Radiumstrahlung allein bewirkten Zersetzung keine Steigerung.

Bei der von der Radiumstrahlung bewirkten Reduktion von Kaliumpersulfat ist die Zahl der reduzierten Molekeln von der gleichen Größenordnung wie die der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare.
