

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Konzentration des Polymeren (g/l)	Reduzierter osmotischer Druck ( $\pi/c$ ) · 10 <sup>3</sup> · 1. Atm. /g	$\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c$	$\bar{M}$	Grundviskosität (in Toluol) (l/g)
11	12,20	0,0711	0,029	649 000	0,319
	15,62	0,0856			
	19,40	0,0950			
12	11,90	0,0478	0,0215	1 120 000	0,651
	14,48	0,0590			
	18,88	0,0722			

Die osmotischen Messungen an den Polystyrolen 1 bis 8 wurden in Benzollösung ausgeführt, die Extrapolation der  $\pi/c$ -Werte erfolgte graphisch<sup>1</sup>. Die Polystyrole 9 bis 12 wurden in Methyläthylketon gemessen, die Extrapolation erfolgte in der von *Frank* und *Breitenbach* angegebenen Weise<sup>2</sup>.

Die Abhängigkeit des  $\bar{M}$  von  $[\eta]$  läßt sich im doppelt logarithmischen Netz befriedigend (mit Ausnahme des Polystyrols 12, dessen osmotischer Druck allerdings *sehr* klein ist) durch eine Gerade darstellen. Man erhält

$$\log \bar{M} = 6,46 + 1,247 \log [\eta], \text{ oder:}$$

$$\bar{M} = 2,88 \cdot 10^6 \cdot [\eta]^{1,247}$$

(Grundviskosität  $[\eta]$  in Toluollösung gemessen).

Diese Beziehung ist für isotherm, bei nicht zu großen Polymerisationsumsätzen gebildete Polystyrole mit  $[\eta]$ -Werten zwischen 0,012 und 0,32 (Molgewichte zwischen 12000 und 650000) anwendbar. Ihre Gültigkeit erstreckt sich aber wahrscheinlich über einen größeren Bereich. Versuche darüber sind im Gange.

## Oxydation von dreiwertigem Arsen durch „aktiviertes Wasser“.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Broda und H. Müller.

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Durch *Szilard-Chalmers*-Effekt<sup>1</sup> an  $\text{As}^{\text{V}}$  entsteht  $\text{As}^{\text{III}}$  in unwägbarer Menge<sup>2</sup>. Das heißt bei Bestrahlung einer (neutralen, 0,15 molaren)

<sup>1</sup> A. J. Renner, Dissertation, Wien 1950.

<sup>2</sup> H. P. Frank und J. W. Breitenbach, Mh. Chem., im Druck.

<sup>1</sup> Siehe E. Broda, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 32 (1950).

<sup>2</sup> W. F. Libby, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).

Lösung von Natriumarsenat (200 cem) mit Neutronen wird der Hauptteil der  $^{75}\text{As}$ -Atome, die durch Einfang eines Neutrons in das  $\beta$ -aktive Isotop  $^{76}\text{As}$  übergehen, im Zusammenhang mit der Energieentbindung bei der Kernreaktion reduziert. Die Reduktion ist leicht nachzuweisen: Man setzt der einen Hälfte der Lösung nach der Bestrahlung inaktives  $\text{As}^{\text{III}}$  als Träger zu und fällt das  $\text{As}^{\text{V}}$  mit Magnesiamixtur. In der anderen Hälfte wird das  $\text{As}^{\text{III}}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert und dann das Gesamtarsen mit Magnesia gefällt. Der Vergleich der  $\beta$ -Aktivitäten (Halbwertszeit 26,8 Stdn.) der beiden so erhaltenen As-Präparate nach Glühen zu Pyrophosphat mit dem Geiger-Zählrohr liefert den Bruchteil, zu dem beim Neutroneneinfang Reduktion erfolgt.

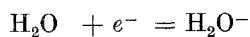
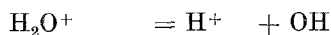
Es zeigte sich nun, daß dieser Bruchteil scheinbar stark vermindert wird, wenn  $\gamma$ -Strahlung auf die Lösung einwirkt. Eine solche Einwirkung erfolgte während der Bestrahlung mit Neutronen, da die verwendete Neutronenquelle (300 mg Radium in Mischung mit Beryllium) gleichzeitig eine starke  $\gamma$ -Quelle war. Der höchste Reduktionsgrad (85 %) wurde beobachtet, wenn die Lösung sehr kurz ( $1/2$  Std.) bestrahlt wurde. Bei 3stündiger Bestrahlung sank der scheinbare Reduktionsgrad auf 60, bei 15stündiger Bestrahlung auf 40% ab. Bei kurzer Bestrahlung ist natürlich auch die Zeit klein, während deren ein neugebildetes As-Atom im Durchschnitt den  $\gamma$ -Strahlen ausgesetzt ist. So erklärt sich offenbar die Abnahme des beobachteten Reduktionsgrades mit zunehmender Bestrahlungsdauer.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurde zwischen die Quelle und die Lösung 6 cm Blei geschaltet, wodurch der Großteil der wirksamen  $\gamma$ -Strahlung absorbiert wird und außerdem der Raumwinkel verkleinert wird, unter dem die  $\gamma$ -Strahlung einwirkt. Die Neutronenintensität vermindert sich dabei natürlich auch, doch sollte dies auf den *Reduktionsgrad* ohne Einfluß bleiben. Tatsächlich ergab der Versuch trotz langer (18stündiger) Bestrahlungszeit einen Reduktionsgrad von 83%. Umgekehrt fanden wir, daß der Reduktionsgrad auf Null absank, wenn eine 4 Stdn. mit Neutronen aktivierte Lösung nachträglich 14 Stdn. (reiner)  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt wurde.

Der höchste Reduktionsgrad wird gesichert, wenn der Lösung *vor der Bestrahlung* eine kleine Menge  $\text{As}^{\text{III}}$  zugesetzt wird (Tabelle 1). Dieses fängt dann während der Bestrahlung die oxydierend wirkenden Zersetzungsprodukte des Wassers ab. Bestrahlungszeit war durchwegs 3 Stdn. Auch bei Zusatz von Glycerin (0,11 g/200 cem) vor der Bestrahlung konnte der Reduktionsgrad auf 81% gehoben werden.

Das wirksame Oxydationsmittel (als „aktiviertes Wasser“ bekannt) wird zweifellos im wesentlichen durch die  $\gamma$ -Strahlen und nicht durch die Neutronen erzeugt, da die Quelle etwa 3 bis 4 Größenordnungen weniger Neutronen als  $\gamma$ -Strahlen emittiert; die Energie des einzelnen

Neutrons ist von der gleichen Größenordnung wie die des einzelnen  $\gamma$ -Strahles. Man nimmt auf Grund eines reichen experimentellen Materials an<sup>3, 4</sup>, daß die Bildung von aktiviertem Wasser gemäß den Reaktionen



erfolgt. Die Hydroxylradikale sind ein heftiges Oxydationsmittel. Soweit sie nicht durch Oxydationen verbraucht werden, reagieren sie zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2$  ab. Daß aber im Falle des  $\text{As}^{\text{III}}$  das Radikal OH wirksamer als das  $\text{H}_2\text{O}_2$

ist, erkennt man eindeutig aus unserem Befund, daß vielstündiges Stehenlassen der mit Neutronen aktivierten Lösung nach Ende der Bestrahlung vor der chemischen Verarbeitung den Reduktionsgrad nicht weiter vermindert: Eine unter bestimmten Bedingungen mit der Neutronenquelle bestrahlte Lösung wurde in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde sogleich, der andere erst nach 5 Stdn. chemisch aufgearbeitet. Die gefundenen Reduktionsgrade waren 41 bzw. 42%. Wäre  $\text{H}_2\text{O}_2$  wirksam, so würde es *nach* Bestrahlungsende weiter wirken; tatsächlich erfolgt nennenswerte Oxydation aber nur *während* der Bestrahlung. —

Wir danken Frau Prof. *Berta Karlik* herzlich für die bereitwillige Überlassung der Neutronenquelle des Radiuminstituts der Akademie der Wissenschaften und Herrn Prof. *Karl Przibram* für sein freundliches Interesse.

## Austauschadsorption radioaktiver Ionen an Papier.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**E. Broda** und **T. Schönfeld.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die Adsorption der Zerfallsprodukte der Radiumemanation (RaA, RaB und RaC) an Papier wurde zuerst von *Godlewski*<sup>1</sup> untersucht und

<sup>3</sup> *J. Weiß*, Nature (London) **153**, 748 (1944).

<sup>4</sup> Siehe *F. S. Dainton*, Ann. Rep. chem. Soc. **45**, I (1948).

<sup>1</sup> *T. Godlewski*, Kolloid-Z. **14**, 229 (1914).

Tabelle I.

As <sup>III</sup> -Konzentration	Reduktionsgrad %
0	60
10 <sup>-7</sup> molar	65
10 <sup>-6</sup> „	70
10 <sup>-5</sup> „	81
10 <sup>-3</sup> „	85
10 <sup>-2</sup> „	84