

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 170

Über die chemischen
Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung
16. Die Einwirkung auf Kaliumbichromat, Kaliumchromat
und Kaliumpermanganat

Von
Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Oktober 1924)

I. Die Einwirkung auf Kaliumbichromat.

In früheren Mitteilungen ist gezeigt worden, daß die durchdringenden Radiumstrahlen Reduktionswirkungen hervorzubringen vermögen: So werden in wäßrigen Lösungen Ferrisulfat zu Ferrosulfat,¹ Silbernitrat zu Silber,² Kaliumchlorat zu Kaliumchlorid³ und Kaliumpersulfat zu Kaliumsulfat und Schwefelsäure⁴ reduziert.

Bezeichnet man mit m die Zahl der in der Sekunde reduzierten Molekeln, mit n die der Ionenpaare, die von dem in der Lösung absorbierten Anteil der β - und der γ -Strahlung in Wasserdampf erzeugt worden wären, so waren beim Ferrisulfat und Kaliumpersulfat die m und n ungefähr von der gleichen Größenordnung, nicht aber beim Kaliumchlorat, wo $\frac{m}{n} < 0.03$ gefunden wurde, während sich beim Silbernitrat der beiläufig in der Mitte liegende Wert $\frac{m}{n} = 0.1$ ergab.

Nun handelte es sich beim Ferrisulfat und in einem gewissen Grad auch beim Silbernitrat um einen Reduktionsvorgang durch Ladungsänderung, in den beiden anderen Fällen um Reduktion durch Verminderung des Sauerstoffgehaltes. Es war daher von Interesse, ob auch bei anderen Reduktionsvorgängen der letzteren Art die Zahl der reduzierten Molekeln von einer niedrigeren Größenordnung war als die der erzeugbaren Ionenpaare wie beim Kaliumchlorat oder von der gleichen Größenordnung, wie sich dies beim Kaliumpersulfat ergeben hatte.

1 Wiener Akad. Ber., 121, 1354 (1912). Die Mitteilungen, Nr. 21.

Wiener Akad. Ber., 122, 899 (1913). Diese Mitteilungen, Nr. 41.

3 Wiener Akad. Ber., 130, 479 (1921). Diese Mitteilungen, Nr. 144.

4 Wiener Akad. Ber., 131, 578 (1922). Diese Mitteilungen, Nr. 151.

Es wurden daher Versuche mit wäßrigen Lösungen von Kaliumbichromat ohne und mit Salzsäurezusatz angestellt. Von diesen mit dreimal¹ destilliertem Wasser und aus solchem wiederholt umkrystallisiertem Kaliumbichromat bereiteten Lösungen wurden je 105 bis 110 cm^3 in gedämpften, mit eingeriebenen Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben, die schon wiederholt zu ähnlichen Versuchen benützt worden waren, in der Kasse der Radiumkammer des Instituts der Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparats Nr. 17, das im Jahre 1911 110·4 mg Radiummetall in 392·8 mg Radium-Bariumchlorid enthalten hatte, ausgesetzt. In der Kasse befand sich gleichzeitig kein zweites Präparat von vergleichbarer Stärke. In derselben Kammer, jedoch außerhalb der Kasse, wurden stets 100 bis 120 cm^3 der betreffenden Lösungen in ebenfalls gedämpften Gefäßen als »Blindversuche« gleich lange aufbewahrt.

Von einer Lösung, die 0·2522 g $K_2Cr_2O_7$ in 250 cm^3 enthielt, demnach — jodometrisch — 0·02057 normal oder 0·00343 molar war, wurden 110 cm^3 bei 5 bis 8° durch 912 Stunden bestrahlt.

Danach ergab sich als Dichte der bestrahlten Lösung $d_{\frac{18^\circ}{4^\circ}} =$

$= 0·99937$, während die Lösung des Blindversuches $d_{\frac{18^\circ}{4^\circ}} =$

$= 0·99928$ zeigte, also innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler den gleichen Wert. Das gleiche gilt für die bei 130° getrockneten Abdampfrückstände von je 24·94 cm^3 , die bei der bestrahlten Lösung 0·0249, bei der nicht bestrahlten 0·0252 g ergaben (ber. 0·02516 g) und in Wasser gelöst und mit Jodkalium und Salzsäure versetzt 52·78, beziehungsweise 52·88 cm^3 0·00988 normaler Natriumthiosulfatlösung erforderten, demnach in beiden Fällen zu viel gegenüber dem berechneten Werte von 51·93 cm^3 .

Dagegen verbrauchten von der bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Lösung selbst je 49·88 cm^3 nach dem Versetzen mit Jodkalium und Salzsäure 103·45, beziehungsweise 103·85 cm^3 der gleichen Thiosulfatlösung, während 103·85 cm^3 berechnet waren.

Für die insgesamt bestrahlten 110 cm^3 hätte demnach der Unterschied 0·88 cm^3 0·0099 normaler Thiosulfatlösung betragen, entsprechend 8·7 10^{-6} Grammäquivalenten oder 1·45 $\cdot 10^{-6}$ Grammolekeln Kaliumbichromat, die reduziert worden waren. In der Sekunde wurden daher 2·7 10^{11} Molekeln zersetzt, während nach den früheren Ausführungen¹ unter der Annahme, daß unter den Versuchsbedingungen $\frac{1}{4}$ der vom RaC ausgehenden primären

¹ Einmal im großen Destillationsapparate des Instituts, sodann je einmal mit alkalischer Permanganatlösung und mit Kaliumhydrosulfat unter Benutzung von Zinnkühlern.

Vgl. Z. f. phys. Ch., 98, 474 (1921) und Wiener Akad. Ber. 130, 479 (1921).

β -Strahlen in die Lösung gelangen konnten, $n = 3 \cdot 10^{13}$ Ionenpaare entstehen konnten. Es war somit $\frac{m}{n} = 0 \cdot 009$.

Von einer Lösung, die $0 \cdot 6906 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 250 cm^3 enthielt, also $0 \cdot 05634$ normal oder $0 \cdot 00939$ molar war, wurden 110 cm^3 durch 1272 Stunden bei 5 bis 8° bestrahlt. Danach verbrauchten nach dem Versetzen mit Jodkalium und Salzsäure je $15 \cdot 07 \text{ cm}^3$ der bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Lösung $17 \cdot 33 \text{ cm}^3$, beziehungsweise $17 \cdot 35 \text{ cm}^3$ $0 \cdot 04932$ normaler Thiosulfatlösung, $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ aber $28 \cdot 65$, beziehungsweise $28 \cdot 71 \text{ cm}^3$ der gleichen Thiosulfatlösung. Im Mittel wären also für die insgesamt bestrahlten 110 cm^3 um $0 \cdot 22 \text{ cm}^3$ Thiosulfatlösung weniger verbraucht worden als für 110 cm^3 der nicht bestrahlten Lösung; dies entspricht einer Reduktion von $11 \cdot 10^{-6}$ Grammäquivalenten oder $1 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$ Grammolekeln Kaliumbichromat. In der Sekunde wurden somit $m = 3 \cdot 0 \cdot 10^{11}$ Molekeln zersetzt, so daß sich $\frac{m}{n} = 0 \cdot 010$ ergibt in guter Übereinstimmung mit dem bei der dreimal verdünnteren Lösung gefundenen Werte.

In bezug auf die Dichten — $d \frac{12 \cdot 9^\circ}{4^\circ} = 1 \cdot 00126$ bei der bestrahlten, $d \frac{12 \cdot 7^\circ}{4^\circ} = 1 \cdot 00135$ bei der nicht bestrahlten Lösung — ergab sich wieder kein die möglichen Beobachtungsfehler übersteigender Unterschied.¹

Schließlich wurden $0 \cdot 6875 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit 25 cm^3 destillierter, konstant siedender Salzsäure versetzt und auf 250 cm^3 aufgefüllt. Von dieser an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0 \cdot 05607$ normalen, beziehungsweise $0 \cdot 00935$ molaren, an HCl $0 \cdot 6$ normalen Lösung wurden 105 cm^3 durch 34 Tage bei 10 bis 14° bestrahlt. Danach war ein Unterschied in den Dichten — $d \frac{19 \cdot 9^\circ}{4^\circ} = 1 \cdot 01276$ bei der bestrahlten, $d \frac{19 \cdot 85^\circ}{4^\circ} = 1 \cdot 01280$ bei der nicht bestrahlten Lösung — nicht erkennbar.

Je $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ der Lösungen des Radium-, beziehungsweise Blindversuchs erforderten nach dem Versetzen mit gleichen Mengen Jodkalium $27 \cdot 73$, beziehungsweise $28 \cdot 32 \text{ cm}^3$ einer $0 \cdot 04932$ normalen Thiosulfatlösung (ber. $28 \cdot 37 \text{ cm}^3$).

¹ Ähnlich wie bei dem Versuche mit der dreimal verdünnteren Lösung war auch hier der bei 130° getrocknete Abdampfdruckstand der bestrahlten Lösung etwas kleiner als der der nicht bestrahlten Lösung. Denn je $49 \cdot 88 \text{ cm}^3$ hinterließen $0 \cdot 1370 \text{ g}$ bei der ersteren und $0 \cdot 1377 \text{ g}$ (ber. $0 \cdot 1380 \text{ g}$) bei der letzteren Lösung. Diese Rückstände wurden in Wasser gelöst, mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und verbrauchten sodann $56 \cdot 65$, beziehungsweise $56 \cdot 81 \text{ cm}^3$ (ber. $56 \cdot 79 \text{ cm}^3$) obiger Thiosulfatlösung.

Für die insgesamt bestrahlten 105 cm^3 hätte der Unterschied $2 \cdot 48 \text{ cm}^3$ dieser Thiosulfatlösung betragen, was einer Reduktion von $12 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalenten oder $2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ Grammmolekeln $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entspricht. Demnach war $m = 4 \cdot 2 \cdot 10^{12}$ Molekeln pro Sekunde und $\frac{m}{n} = 0 \cdot 14$, also 14- bis 15mal größer als bei den ohne Salzsäurezusatz bestrahlten Lösungen.

Es entsteht jetzt die Frage, ob es sich hier um eine direkte Strahlenwirkung handelt oder um eine Wirkung des zunächst in der Radiumstrahlung entstandenen H_2O_2 .

Wie seinerzeit¹ gezeigt werden konnte, entstehen in der gleichen Versuchsanordnung mit etwa gleich starken Präparaten in der Sekunde in 100 cm^3 neutralem Wasser $3 \cdot 10^{12}$, in 100 cm^3 $0 \cdot 01$ bis $1 \cdot 0$ normaler Schwefelsäure $6 \cdot 10^{12}$ Molekeln. Nun werden nach Spitalsky² in einer ursprünglich reinen Kaliumbichromatlösung mit $0 \cdot 00546$ Grammatomen Chrom pro Liter nach dem Versetzen mit H_2O_2 2% des vorhandenen Gesamtchroms zu Cr^{+++} reduziert, dagegen $57 \cdot 5 \%$, wenn die H^+ -Konzentration $0 \cdot 011$ normal ist. Der Rest des H_2O_2 zerfällt katalytisch.

Dagegen lagen für so geringe H_2O_2 -Konzentrationen, wie sie unter dem Einflusse der Radiumstrahlung entstanden sein konnten, keine Messungen vor. Es wurden daher nachstehende Versuche angestellt: Je $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ einer Kaliumbichromatlösung, die $25 \cdot 30 \text{ cm}^3$ einer $0 \cdot 04932$ normalen Natriumthiosulfatlösung erfordert hätten, wurden mit so viel einer nur mit $0 \cdot 01$ normaler Schwefelsäure als Konservierungsmittel versetzten dreiprozentigen H_2O_2 -Lösung vermischt, daß sie an H_2O_2 $0 \cdot 0047$ normal waren. Nach $0 \cdot 6$ -, $0 \cdot 9$ -, beziehungsweise 233 stündigem Stehen in verschlossenen Gefäßen bei Lichtabschluß und Zimmertemperatur war der Verbrauch $24 \cdot 37 \text{ cm}^3$, $24 \cdot 54 \text{ cm}^3$, beziehungsweise $25 \cdot 28 \text{ cm}^3$ der gleichen Thiosulfatlösung, während $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ der gleichen, aber nicht mit H_2O_2 versetzten Kaliumbichromatlösung wieder $25 \cdot 30 \text{ cm}^3$ Thiosulfat erforderten, nachdem sie in gleicher Weise durch 233 Stunden aufbewahrt worden waren.

Es war somit nach etwa 10 Tagen vollständiger katalytischer Zerfall des vorhandenen H_2O_2 eingetreten ohne Bichromatverbrauch, woraus folgt, daß der Minderverbrauch an Thiosulfat bei der bestrahlten Lösung nur zum allergeringsten Teil auf die Wirkung des in der Radiumstrahlung entstandenen H_2O_2 zurückzuführen ist, hauptsächlich aber auf direkte Zersetzung von Kaliumbichromat in dieser Strahlung.

Anders ist es dagegen in saurer Lösung, wie folgende Versuche zeigen: $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ der gleichen Kaliumbichromatlösung, die mit so

¹ Z. f. phys. Ch., 98, 474 (1921).

Z. f. anorg. Ch., 56, 69, 179.

viel Salzsäure versetzt wurden, daß die Lösung daran 0·6 normal war, verbrauchten nach 167 Stunden, wenn ursprünglich kein H_2O_2 zugesetzt worden war, nach dem Zusatze von Jodkalium $25\cdot30\text{ cm}^3$ obiger Thiosulfatlösung, also die berechnete Menge, wenn dagegen $1\ 13\text{ cm}^3$ einer 0·117 normalen aus »Perhydrol, Spezialsorte für die Tropen« bereiteten H_2O_2 -Lösung zugemischt worden waren, nur $23\cdot01\text{ cm}^3$ Thiosulfatlösung. Der Minderverbrauch entspricht $1\ 13\text{ cm}^3$ 0·0100-normaler H_2O_2 -Lösung, was fast innerhalb der Meßgenauigkeit dem freiwilligen Zerfalle der verwendeten H_2O_2 -Lösung gleichkommt, deren Titer in den 167 Stunden der Versuchsdauer von 0·117- auf 0·098 normal gesunken war. Derselbe Versuch wurde auch noch mit dem gewöhnlichen, also nur mit 0·01 normaler Schwefelsäure konservierten Wasserstoffsperoxyd wiederholt: Nach 144 Stunden betrug der Verbrauch für $24\cdot94\text{ cm}^3$ der gleichen, ebenso stark angesäuerten Kaliumbichromatlösung, wenn ursprünglich kein Wasserstoffsperoxyd zugesetzt worden war, wieder $25\cdot29\text{ cm}^3$ obiger Natriumthiosulfatlösung, wenn dagegen zu Versuchsbeginn so viel Wasserstoffsperoxyd zugemischt worden war, daß dieses bei vollständigem Zerfall unter Reduktion von Kaliumbichromat einen Minderverbrauch von $3\cdot21\text{ cm}^3$ obiger Natriumthiosulfatlösung bewirkt hätte, war der tatsächliche Verbrauch nur $22\cdot09\text{ cm}^3$ der letzteren Lösung, so daß also die Differenz gegenüber dem Versuch ohne Wasserstoffsperoxyd — $3\cdot20\text{ cm}^3$ — sich praktisch völlig mit dem berechneten Minderverbrauch — $3\cdot21\text{ cm}^3$ — deckt.

In saurer Lösung von Kaliumbichromat zerfällt somit unter den Versuchsbedingungen Wasserstoffsperoxyd praktisch überhaupt nicht katalytisch, sondern nur unter Reduktion der äquivalenten Bichromsäuremenge.¹

Da nun zur Reduktion von einer Kaliumbichromat-Molekel 3 Wasserstoffsperoxyd-Molekeln erforderlich sind und, wie oben erwähnt, unter den Versuchsbedingungen in 0·01- bis 1·0 normaler Schwefelsäure pro Sekunde $6\cdot10^{12}$ Molekeln Wasserstoffsperoxyd unter dem Einflusse der Radiumstrahlen entstehen, hätte diese H_2O_2 -Menge nur ausgereicht, um etwa die Hälfte der bei Anwesenheit von 0·6 Molen Chlorwasserstoff pro Liter tatsächlich beobachteten Reduktion zu erklären. Allerdings sind, wie schon seinerzeit² hervorgehoben worden ist, gerade für die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds in den durchdringenden Radiumstrahlen sehr stark schwankende Werte erhalten worden und es wäre daher nicht unmöglich, daß die gesamte beobachtete Reduktion durch das in der Radiumstrahlung entstandene Wasserstoffsperoxyd bewirkt ist. Sieht man aber davon ab, so würden pro Sekunde etwa $2\cdot10^{12}$ Bichromsäuremolekeln direkt zersetzt werden. Es wäre demnach die Zahl der zersetzten Molekeln (m) kaum mehr von der

¹ Es kommt nur die freie Bichromsäure in Betracht, da pro Mol Kaliumbichromat mehr als 60 Mole Salzsäure vorhanden waren.

Z. f. phys. Ch., 98, 482 ff. (1921).

gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare (n), da sich sonach $\frac{m}{n} = 0.07$ ergeben würde, also noch kleiner als bei der Reduktion von Silbernitrat in wäßriger Lösung.

Die geringe Reduktion von nicht angesäuerten Kaliumbichromatlösungen ist, wie oben erwähnt, so gut wie völlig auf eine primäre Wirkung der Radiumstrahlen zurückzuführen und nicht auf eine sekundäre durch primär in dieser Strahlung entstandenes Wasser-

stoffsuperoxyd. Man findet dort, wie schon mitgeteilt, $\frac{m}{n} = 0.000$, es ist somit die Zahl der in nicht angesäuerten Kaliumbichromatlösungen reduzierten Molekeln sicher nicht mehr von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare.

Hält man an dem oben benützten, zuletzt für die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung gefundenen Werte fest, so erkennt man, daß die Geschwindigkeit der direkten Reduktion der freien Bichromsäure durch die Radiumstrahlen etwa sieben- bis achtmal größer ist als die ihres Kaliumsalzes.

II. Die Einwirkung auf Kaliumchromat.

Von einer Lösung, die $0.3962\text{ g K}_2\text{CrO}_4$ in 250 cm^3 enthielt, also 0.00816 molar oder — jodometrisch — 0.02448 normal war, wurden 105 cm^3 bei 4 bis 6° unter den oben erwähnten Bedingungen mit dem Präparate Nr. 17 durch 1128 Stunden bestrahlt. Die danach vorgenommenen Dichtebestimmungen ergaben keinen die Beobachtungsfehler übersteigenden Unterschied zwischen der bestrahlten Lösung und der des gleich lang aufbewahrten Blindversuchs. Denn

für die erstere wurde $d \frac{16.9^\circ}{4^\circ} = 0.99998$, für die letztere

$d \frac{16.9^\circ}{4^\circ} = 1.000000$ gefunden. Auch das spezifische Leitvermögen

erwies sich als praktisch gleich, da bei 25° für die bestrahlte Lösung $\kappa = 2.102 \cdot 10^{-3}$ reziproke Ohm, für die nicht bestrahlte Lösung aber $\kappa = 2.101 \cdot 10^{-3}$ ermittelt wurde. Ebenso waren die Gewichte der bei 130° getrockneten Abdampfrückstände praktisch gleich, da 0.0392 g , beziehungsweise 0.0390 g für je 24.94 cm^3 der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung gefunden wurden. Diese Rückstände wurden in der gleichen Menge Wasser gelöst und mit Jodkalium und Salzsäure versetzt; nach halbstündigem Stehen im Dunkeln verbrauchten sie je 12.28 cm^3 einer zirka $\frac{1}{20}$ normalen Thiosulfatlösung, nach zusammen 23 stündigem Stehen im Dunkeln war der Gesamtverbrauch an Thiosulfatlösung auf 12.30 cm^3 beim Radium- und auf 12.32 cm^3 beim Blindversuche gestiegen. In guter Übereinstimmung damit verbrauchten je 24.94 cm^3 der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten

Lösung nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure und Jodkalium nach halbstündigem Stehen im Dunkeln $12 \cdot 26 \text{ cm}^3$, beziehungsweise $12 \cdot 24 \text{ cm}^3$ der gleichen Thiosulfatlösung, nach 23 stündigem Stehen im Dunkeln aber $12 \cdot 29 \text{ cm}^3$, beziehungsweise $12 \cdot 28 \text{ cm}^3$. Im Gegensatz zu reinen Kaliumbichromatlösungen, wo durch die Bestrahlung eine allerdings nur geringfügige Reduktion eingetreten war, läßt sich somit bei den Kaliumchromatlösungen keinerlei Einwirkung erkennen. Ein Analogieversuch zu dem mit freier Bichromsäure ausgeführten war leider unausführbar, da bekanntlich die freie Chromsäure in wäßriger Lösung nicht existenzfähig ist.

Aus dem Fehlen jedes Unterschiedes im Thiosulfatverbrauche für die bestrahlte und die nicht bestrahlte Lösung war bereits ersichtlich, daß das in der Radiumstrahlung entstandene Wasserstoffsuperoxyd vollständig katalytisch, also ohne Reduktion von Chromationen zerfallen sein mußte. Dies konnte auch durch einen direkten Versuch mit so geringen Wasserstoffsuperoxydmengen, wie die waren, um die es sich hier höchstens handeln konnte, bestätigt werden: $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ einer zirka $0 \cdot 03$ normalen Kaliumchromatlösung verbrauchten 233 Stunden nach dem Versetzen mit so viel Wasserstoffsuperoxyd, daß sie daran $0 \cdot 0048$ normal waren, $19 \cdot 08 \text{ cm}^3$ einer $0 \cdot 04932$ normalen Natriumthiosulfatlösung, während für die gleiche Menge der ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz gleich lang aufbewahrten ursprünglichen Lösung $19 \cdot 12 \text{ cm}^3$ Natriumthiosulfatlösung erforderlich waren. Es war daher alles Wasserstoffsuperoxyd ohne jede Reduktion von Chromationen — also katalytisch — zerfallen.

III. Die Einwirkung auf Kaliumpermanganat.

Um zu sehen, wieviel von sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in neutraler, saurer und alkalischer an Kaliumpermanganat etwa $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ normaler Lösung beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur autokatalytisch und wieviel unter Kaliumpermanganatverbrauch zerfällt und so die Frage entscheiden zu können, ob es sich bei einer etwaigen in der Radiumstrahlung beobachteten Reduktion von Kaliumpermanganat um eine primäre Wirkung handeln müsse oder um eine sekundäre durch primär entstandenes Wasserstoffsuperoxyd, wurden zunächst nachstehende Versuche angestellt: Je $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ einer zirka $\frac{1}{100}$ normalen Kaliumpermanganatlösung wurden in gedämpften, mit Chromschwefelsäure gereinigten, mit Glasstopfen verschlossenen Gefäßen 1. ohne Zusatz, 2. mit Zusatz von $1 \cdot 13 \text{ cm}^3$ $0 \cdot 213$ normaler Schwefelsäure, 3. mit Zusatz von $1 \cdot 13 \text{ cm}^3$ einer Lösung von Perhydrol »für die Tropen«, von der die gleiche Menge ($1 \cdot 13 \text{ cm}^3$) bei sofortiger Titration $12 \cdot 1 \text{ cm}^3$

$\frac{11}{100}$ Kaliumpermanganatlösung verbrauchte, 4. mit Zusatz von je $1 \cdot 13 \text{ cm}^3$ obiger

Schwefelsäure und obiger Perhydrollösung im Dunkeln bei Zimmertemperatur durch 160 Stunden aufbewahrt, sodann mit je 20 cm^3 doppelnormaler Schwefelsäure und

$24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ $\frac{11}{100}$ Oxalsäure auf 80° erhitzt und die entfärbten Lösungen mit

$\frac{11}{100}$ Kaliumpermanganat zurücktitriert. Dabei wurden von letzterem bei 1, 2, 3, 4

$1 \cdot 11$, $1 \cdot 81$, $6 \cdot 67$, $15 \cdot 01 \text{ cm}^3$ verbraucht. Während also in neutraler Lösung anscheinend mehr als die Hälfte des Wasserstoffsuperoxyds autokatalytisch zerfallen mußte, betrug in der an Schwefelsäure etwa $\frac{1}{100}$ normalen Lösung der

Permanganatverbrauch sogar mehr als der zugesetzten Wasserstoffsuperoxydmenge entsprach, nämlich $15 \cdot 01 - 1 \cdot 81 = 13 \cdot 20 \text{ cm}^3$ gegen $12 \cdot 10 \text{ cm}^3$. Da die Möglichkeit bestand, daß diese Abweichung durch Permanganatverbrauch für das Konservierungsmittel des »Perhydrols, Spezialsorte für die Tropen«¹ zurückzuführen war, wurden

noch die Versuche 5 und 6 angestellt, bei denen je $24 \cdot 94 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}$ Permanganat-

lösung und $1 \cdot 13 \text{ cm}^3$ einer nur $6 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Schwefelsäure pro Liter als Konservierungsmittel enthaltenden Wasserstoffsuperoxydlösung, von der $1 \cdot 13 \text{ cm}^3$

Versuchsbeginn $8 \cdot 2$ und nach acht Tagen $6 \cdot 9 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}$ Permanganat ver-

brauchten, mit und ohne Zusatz von $1 \cdot 13 \text{ cm}^3 0 \cdot 213$ normaler Schwefelsäure wie oben durch 191 Stunden aufbewahrt. Dann wurde wieder mit den gleichen Mengen Schwefelsäure und Oxalsäure wie bei den Versuchen 1 bis 4 versetzt, erhitzt und

mit $\frac{n}{100}$ Permanganatlösung zurücktitriert, der dabei $9 \cdot 2$, beziehungsweise

$9 \cdot 3 \text{ cm}^3$ verbraucht wurden, also nach Abzug des Verbrauchs für die nicht mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte saure, beziehungsweise neutrale Kaliumpermanganatlösung (Versuch 2, beziehungsweise 1) $7 \cdot 4$, beziehungsweise $8 \cdot 2 \text{ cm}^3$, d. h. die dem zugesetzten Wasserstoffsuperoxyd entsprechende Menge ($8 \cdot 2 \text{ cm}^3$).

In sauren und neutralen Kaliumpermanganatlösungen zerfällt also unter den Versuchsbedingungen praktisch überhaupt kein Wasserstoffsuperoxyd autokatalytisch, sondern nur unter Reduktion der äquivalenten Kaliumpermanganatmenge.

Der Unterschied im Verbräuche für die saure und die neutrale Lösung bei Verwendung von »Perhydrol für die Tropen« war somit tatsächlich nur auf das Konservierungsmittel zurückzuführen, das in saurer Lösung in 160 Stunden bei Zimmertemperatur schon merkliche

Mengen der $\frac{n}{100}$ Permanganatlösung reduziert hatte und in neutraler

Lösung einen teilweisen katalytischen Zerfall des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds vortäuschte.

Endlich wurden noch je $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ zirka $\frac{n}{50}$ Kaliumpermanganat-

lösung und $2 \cdot 10 \text{ cm}^3 0 \cdot 46$ normaler Kalilauge mit (Versuch 7) und ohne (Versuch 8) Zusatz von $2 \cdot 10 \text{ cm}^3$ einer wie bei den Versuchen 5 und 6 nur mit sehr geringen Schwefelsäuremengen konservierten Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, von der zu Versuchsbeginn $2 \cdot 10 \text{ cm}^3 3 \cdot 37 \text{ cm}^3$ der verwendeten Kaliumpermanganatlösung verbrauchten, durch 146 Stunden bei Zimmertemperatur wie bei 1 bis 6 aufbewahrt. Darauf wurden beide Lösungen mit je $24 \cdot 94 \text{ cm}^3$ zirka

$\frac{n}{50}$ Oxalsäure und $20 \text{ cm}^3 2 n$ Schwefelsäure auf 70 bis 80° erhitzt

und mit zirka $\frac{n}{50}$ Kaliumpermanganat zurücktitriert, wozu bei Nr. 7

$2 \cdot 80 \text{ cm}^3$, bei Nr. 8 $0 \cdot 90 \text{ cm}^3$ erforderlich waren. Die Differenz

¹ Angeblich Barbitursäure; vgl. A. Bach und M. Monosson, B. 735 (1924).

beträgt also nur 1.90 cm^3 gegenüber 3.37 cm^3 , wenn alles Wasserstoffsperoxyd unter Reduktion der äquivalenten Permanganatmenge zerfallen wäre; 44% des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffsperoxyds müssen sich daher in der alkalischen Lösung unter den Versuchsbedingungen ohne Permanganatverbrauch, also »autokatalytisch« zersetzt haben, was ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem oben festgestellten Verhalten sehr verdünnten Wasserstoffsperoxyds in sauren und in praktisch neutralen Permanganatlösungen ist.

Nach der Bestrahlung von 105 cm^3 einer ursprünglich neutralen $\frac{11}{50}$ Kaliumpermanganatlösung bei 2 bis 4° durch 1392 Stunden mit dem Präparate 17 in der früher beschriebenen Versuchsanordnung, war die violette Farbe in eine bordeauxrote übergegangen, offenbar infolge der Bildung des auch von A. Rideal und R. G. W. Norrish¹

bei Bestrahlung von $\frac{11}{100}$ — $\frac{11}{2500}$ Kaliumpermanganatlösungen mit einer Quarz-Quecksilberlampe beobachteten roten Sols von MnO_2 und K_2MnO_4 , gleichzeitig war wie nach Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte durch Bildung eines braunen Niederschlags von $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MnO}_2$ auch hier anscheinend aus dem gleichen Grunde Trübung eingetreten. Die Lösung des gleich lang bei gleicher Temperatur aufbewahrten Blindversuchs war unverändert geblieben.

Je 24.94 cm^3 der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösung wurden mit je 49.88 cm^3 0.009995 normaler Oxalsäure und 20 cm^3 2 normaler Schwefelsäure erhitzt und mit 0.00974 normaler Permanganatlösung zurücktitriert, wobei im Mittel von je zwei Bestimmungen 11.85, beziehungsweise 1.35 cm^3 verbraucht wurden. Es entsprach also die in den insgesamt bestrahlten 105 cm^3 reduzierte Menge, wenn man nur die Differenz gegen den Blindversuch berücksichtigt, 0.43 Milligrammäquivalenten. Je 24.94 cm^3 der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösung gaben nach dem Eindampfen und Trocknen über Chlorcalcium 0.0162 und 0.0159 g Rückstand, die nach dem Auflösen in je 25 cm^3 Wasser und Versetzen mit je 49.88 cm^3 0.009995 normaler Oxalsäure und 20 cm^3 2 normaler Schwefelsäure in der Hitze 13.15 und 2.73 cm^3 0.00974 normaler Permanganatlösung verbrauchten. Die Differenz — 10.42 cm^3 — war demnach praktisch die gleiche wie bei der Titration der nicht abgedampften Lösungen (10.50 cm^3).

Nun haben wir aus den zuerst angeführten Versuchen gesehen, daß in neutralen (und sauren) Permanganatlösungen unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen Wasserstoffsperoxyd nicht autokatalytisch, sondern nur unter Reduktion der äquivalenten Permanganatmenge zerfällt. Nimmt man an, daß der gesamte Titerrückgang in der bestrahlten gegenüber der nicht bestrahlten Lösung auf die

indirekte Wirkung des während der Bestrahlung entstandenen Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen war, so müßten an letzterem pro Sekunde $26 \cdot 10^{12}$ Molekeln entstanden sein. Eine so hohe Bildungsgeschwindigkeit wurde nur einmal in normaler Schwefelsäure beobachtet, wo sich mit einem etwas schwächeren Präparat (72 mg Radiummetall) jedoch in einem anders geformten Gefäß in einer größeren Flüssigkeitsmenge (170 cm^3), also bei einer besseren Strahlenausnützung, während einer so kurzen Versuchsdauer, daß die Wiederersetzung noch nicht in Betracht kam, ebenfalls $26 \cdot 10^{12}$ Molekeln pro Sekunde gebildet hatten.¹ In neutralen Lösungen wurden unter teilweiser Benutzung stärkerer Präparate gleichfalls in zirka 170 cm^3 Flüssigkeit $12\text{—}15 \cdot 10^{12}$ Molekeln Wasserstoffsuperoxyd pro Sekunde erzeugt² ohne Rücksicht auf den Wiederzerfall oder unter Berücksichtigung des letzteren etwa $18\text{—}20 \cdot 10^{12}$, demnach Werte, die mit dem hier in Rede stehenden vergleichbar sind.

Dagegen konnte bei einer späteren Untersuchung, wie bereits erwähnt, in einer mit der hier benutzten gleichen Versuchsanordnung mit dem gleichen Präparat und 100 cm^3 Lösung nur eine Bildungsgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{12}$ Molekeln in der Sekunde in neutralen und von $6 \cdot 10^{12}$ Molekeln in der Sekunde in Lösungen, die an Wasserstoffionen $0\cdot01\text{—}0\cdot5$ normal waren, beobachtet werden. Eine ausreichende Erklärung für diesen großen Unterschied konnte, wie seinerzeit ausgeführt worden ist, nicht gefunden werden. Es wäre daher nicht gänzlich ausgeschlossen, im vorliegenden Falle die gesamte Titerabnahme auf die Wirkung des primär entstandenen Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen. Für die Bildungsgeschwindigkeit des letzteren würde dann die sich daraus ergebende Zahl von $26 \cdot 10^{12}$ Molekeln in der Sekunde die obere Grenze darstellen. Nimmt man dagegen, was weitaus wahrscheinlicher ist, für das Wasserstoffsuperoxyd unter den Versuchsbedingungen nur eine Bildungsgeschwindigkeit in der Höhe des zuletzt gefundenen Wertes

von $3 \cdot 10^{12}$ Molekeln pro Sekunde an, so müßten $\frac{46}{5} \cdot 10^{12}$ Molekeln

Kaliumpermanganat pro Sekunde direkt zersetzt worden sein, wenn die Zersetzung ohne Braunsteinbildung erfolgt wäre, dagegen

$\frac{46}{3} \cdot 10^{12}$ Molekeln, wenn die Zersetzung überhaupt nur bis

zum Braunstein und $46 \cdot 10^{12}$ Molekeln, wenn die Reduktion nur bis zum Manganat gegangen wäre. Da nun, wie oben erwähnt, $n = 3 \cdot 10^{13}$ Ionenpaare in der Sekunde entstehen

konnten, so wird unter der ersten Annahme $\frac{m}{n} = 0\cdot3$, unter

¹ Wiener Akad. Ber., 121, 1357 (1912). Diese Mitteilungen, Nr. 21.

Wiener Akad. Ber., 120, 1226 (1911). Diese Mitteilungen, Nr.

der zweiten Annahme 0·5, unter der dritten 1·5. Die erste und die dritte Annahme können, da tatsächlich Braunsteinabscheidung beobachtet wurde, nicht voll zutreffen, die zweite dürfte der Wahrheit am nächsten kommen. Jedenfalls erkennt man, daß unter Benützung des zuletzt für die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds unter den Versuchsbedingungen gefundenen Wertes für den von den durchdringenden Radiumstrahlen in neutraler Lösung bewirkten Permanganatzerfall die Zahl der zersetzten Molekeln von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare ist.

Um auch die Einwirkung auf eine saure Lösung kennen zu lernen, wurden 105 cm^3 einer $\frac{n}{50}$ Kaliumpermanganatlösung, die gleichzeitig an Schwefelsäure 0·0119 normal war, durch 1080 Stunden bei 2 bis 6° mit dem gleichen Präparat in der gleichen Versuchsanordnung bestrahlt, wobei die Lösung bordeauxrot wurde, ähnlich wie die ursprünglich neutrale beim früheren Versuche, sich aber stärker trübte als letztere. Auch die das Präparatenfläschchen enthaltende Epruvette war mit Niederschlag (Braunstein) bedeckt.

Die Lösung des gleich lang in gleicher Weise aufbewahrten Blindversuchs war unverändert geblieben.

Je $24\cdot94\text{ cm}^3$ der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung erforderten nach dem Erhitzen mit je $24\cdot94\text{ cm}^3$ 0·02006 normaler Oxalsäure und 20 cm^3 2 normaler Schwefelsäure $5\cdot85\text{ cm}^3$, beziehungsweise $0\cdot36\text{ cm}^3$ 0·01995 normaler Kaliumpermanganatlösung. In den bestrahlten 105 cm^3 wurden also, wenn man nur den Unterschied gegen den Blindversuch berücksichtigt, 0·46 Milligrammäquivalente reduziert. Wollte man diese Reduktion auf die Wirkung primär in der Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsperoxyds zurückführen, so müßten von letzterem in der Sekunde $36\cdot10^{12}$ Molekeln entstanden sein, also um etwa 30% mehr als die größte je beobachtete Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsperoxyd beträgt. Nimmt man für letztere die oben erwähnte, bei 0·01- bis 0·5 normaler Wasserstoffionenkonzentration gefundene von $6\cdot10^{12}$ Molekeln pro Sekunde an, so müßten, wenn kein Braunstein entstanden wäre, $\frac{60}{5}\cdot10^{12}$ Molekeln Kaliumpermanganat

direkt zersetzt worden sein, wenn dagegen die Reduktion nur bis zum Braunstein gegangen wäre, was natürlich in saurer Lösung ausgeschlossen ist, $\frac{60}{3}\cdot10^{12}$ Molekeln, d. h. man bekommt innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler nahezu dieselben Werte wie

in der neutralen Lösung. Für $\frac{m}{n}$ findet man 0·4, beziehungs-

weise 0·67, so daß also unter Benutzung des wahrscheinlichsten Wertes für die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds ebenso wie in neutraler auch in saurer Lösung die Zahl der zersetzten Kaliumpermanganatmolekeln, beziehungsweise Permangan säureanionen von der gleichen Größenordnung ist wie die der erzeugbaren Ionenpaare.

Endlich wurden, um auch noch die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf alkalische Kaliumpermanganatlösungen kennen zu lernen, $105\text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ Kaliumpermanganatlösung,

die gleichzeitig 0·055 Grammäquivalente Ätzkali im Liter enthielt, durch 1513 Stunden bei 10 bis 12° in der bereits beschriebenen Versuchsanordnung mit dem Präparate 17 bestrahlt. Während die Lösung des gleich lang aufbewahrten Blindversuches unverändert blieb, war die bestrahlte dunkler gefärbt, schwach getrübt und zeigte Braunsteinabscheidung. Je $24\cdot94\text{ cm}^3$ der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösung wurden mit je $24\cdot94\text{ cm}^3$ 0·02006-normaler Oxalsäure und 20 cm^3 2 normaler Schwefelsäure erhitzt und mit 0·01995 normaler Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert, wobei im Mittel aus je zwei Bestimmungen $2\cdot15$, beziehungsweise $0\cdot30\text{ cm}^3$ verbraucht wurden. Die Differenz entspricht einer Reduktion von 0·15 Grammäquivalenten in den bestrahlten 105 cm^3 oder $17\cdot10^{12}$ Äquivalenten pro Sekunde.

Nun hat der Vorversuch (Nr. 7) ergeben, daß bei ähnlicher Permanganat-, Kalilaugen- und Wasserstoffsperoxydkonzentration etwa die Hälfte des letzteren ohne Permanganatreduktion zerfällt. Trifft dies auch hier zu und macht man die ziemlich wahrscheinliche Annahme, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds in der Radiumstrahlung in alkalischer Lösung ungefähr ebenso groß ist wie in neutraler, so können durch H_2O_2 etwa $3\cdot10^{12}$ Äquivalente Kaliumpermanganat reduziert worden sein, die restlichen $14\cdot10^{12}$ Äquivalente dagegen nur direkt durch die Radiumstrahlen. Nimmt man nun an, daß in alkalischer Lösung die letztere Reduktion nur bis zum Braunstein gegangen ist, dann müssen $4\cdot7\cdot10^{12}$ Molekeln Kaliumpermanganat pro Sekunde zersetzt worden

sein und wir finden $\frac{m}{n} = 0\cdot16$, d. h. die Zersetzungsgeschwindigkeit

ist etwa dreimal kleiner als in neutraler oder saurer Lösung, aber die Zahl der zersetzten Molekeln ist auch hier wenigstens annähernd von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare.

Zusammenfassung.

Unter dem Einflusse der von etwa 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparates erfahren im Verlaufe von 2 Monaten wäßrige Lösungen von Kaliumchromat keine, solche von freier Dichromsäure und ihres Kaliumsalzes dagegen eine immerhin merkliche Zersetzung, da in der Sekunde von ersterer insgesamt $4 \cdot 2 \cdot 10^{12}$ Molekeln und nach Abzug der Wirkung des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds, also primär, etwa $2 \cdot 10^{12}$ Molekeln reduziert werden, vom Kaliumbichromat allerdings nur $3 \cdot 10^{11}$ Molekeln. Im ersteren Fall ist die Zahl der direkt reduzierten Molekeln (*m*) kaum mehr, im letzteren sicher nicht mehr von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare (*n*), da $\frac{m}{n} = 0 \cdot 07$, beziehungsweise $0 \cdot 009$ gefunden wird.

Unter den gleichen Bedingungen werden von wäßrigen Kaliumpermanganatlösungen, gleichgültig ob sie ursprünglich neutral oder an Wasserstoffionen etwa $\frac{1}{80}$ normal waren, nach Abzug der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds in der Sekunde ungefähr $1 \cdot 5 \cdot 10^{13}$ Molekeln Kaliumpermanganat, beziehungsweise Anionen der Permangansäure direkt reduziert, während bei $\frac{1}{18}$ normaler Hydroxylionenkonzentration die Geschwindigkeit der direkten Zersetzung beiläufig dreimal kleiner gefunden wird.

Die Zahl der reduzierten Molekeln ist in den beiden ersteren Fällen sicher, im letzteren noch annähernd von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare, da sich $\frac{m}{n} = 0 \cdot 5$, beziehungsweise $0 \cdot 16$ ergibt.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung der »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Ich spreche dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: [133_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Kailan Anton

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 170. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 16. Die Einwirkung auf Kaliumbichromat, Kaliumchromat und Kaliumpermanganat. 477-489](#)