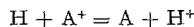
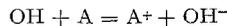


### Reaktionen von H-Atomen und OH-Radikalen in wässrigen Lösungen

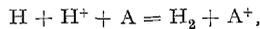
In wässrigen Lösungen wird die indirekte Wirkung der ionisierenden Strahlen vornehmlich auf die Wirkung der primär gebildeten H- und OH-Radikale zurückgeführt. Hierbei wird angenommen, daß das H-Radikal nach dem Schema



reduziert und das OH-Radikal nach dem Schema



oxydiert. Es ist aber auch die Reaktion



bei der H oxydiert, beschrieben worden.

Diese Reaktionen haben wir in Lösungen anorganischer Salze mit in einem Entladungsrohr gebildeten Radikalen nachgeprüft<sup>1)</sup> und mit der Wirkung von Röntgenstrahlen einer Siemens-Dermopan-Röhre (50 kV und 25 mA) mit einer Dosis von  $6,4 \times 10^{20}$  eV/[h und Gefäß]<sup>2)</sup> verglichen.

Bei den Versuchen mit Wasserdampf, bei denen in der Gasphase fast ausschließlich OH-Radikale entstehen, findet man im Reaktionsgefäß eine Bildung von Wasserstoffsperoxyd, die vom Sauerstoffgehalt der Lösung abhängt. OH-Radikale oxydieren\*) ferner, ebenso wie Röntgenstrahlen, Eisen(II)-Ionen, sie reduzieren aber überraschenderweise ebenso wie Röntgenstrahlen auch Cer(IV)-Ionen sogar mit größerer Wirkung als Röntgenstrahlen. Zu klären, worauf diese verschiedene Wirkung beruht, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Für das OH-Radikal kommt man zu einem Redox-Potential von etwa +0,8 V, wie es auch von BARRON<sup>4)</sup> u. a. für bestrahltes Wasser angegeben wurde. Nach obigem Reaktionsschema ist atomarer Wasserstoff nur im alkalischen oder neutralen Milieu in der Lage zu reduzieren, wie es schon von ETHIER und HABER<sup>5)</sup> angenommen wurde. Die Versuche (Tabelle) bestätigen diese Annahme. Atomarer Wasserstoff hat keine Wirkung auf reines Wasser, auch nicht auf Eisen(II)- oder Eisen(III)-Ionen bzw. Cer(IV)-Ionen in saurer Lösung. In letzter Zeit berichteten DAVIS, GORDON und HART<sup>6)</sup> und CZAPSKI und STEIN<sup>7a)</sup> auch über eine Oxydation von Eisen(II)-Sulfat in saurer Lösung durch H-Atome, wobei allerdings vor allem bei DAVIS, GORDON und HART nicht ausgeschlossen erscheint, daß OH-Radikale aus Wasserdampfentlastungsrohr diese Reaktion bewirken. H-Atome reduzieren sowohl Silber- wie Goldionen in

Tabelle. Reaktionen von H- und HO-Radikalen im Vergleich zur Röntgenwirkung

System	H	OH	Röntgen	Bemerkungen
$H_2O \rightarrow H_2O_2$	-	+	+	neutral
$Fe^{2+}SO_4 \rightarrow Fe^{3+}(SO_4)_3$	-	+	+	sauer (Fricke-Dosimeter)
$Ce^{4+}(SO_4)_2 \rightarrow Ce^{3+}(SO_4)_3$	-	+	+	sauer
$AgNO_3 \rightarrow Ag$	+	-	+	neutral
$H(AuCl_4) \rightarrow Au$	+	-	+	alkalisch
$K_4[Fe^{2+}(CN)_6] \rightarrow K_3[Fe^{3+}(CN)_6]$	-	+	+	neutral
$K_3[Fe^{3+}(CN)_6] \rightarrow K_4[Fe^{2+}(CN)_6]$	+	-	- (+)	neutral
$HCO_3 \rightarrow HCO_2$	+	-	-	alkalisch

neutralem bzw. alkalischem Milieu. Ferner reduzieren sie auch Hexacyanoferrat(III) zu Hexacyanoferrat(II), das wiederum von OH oxydiert wird. CZAPSKI und STEIN<sup>7b)</sup> finden ebenfalls die Reduktion von Hexacyanoferrat(III) durch atomaren Wasserstoff. Die Reduktion von Hexacyanoferrat(III) ist auch von der Hill-Reaktion bekannt. Durch die in Chloroplasten ablaufende Chlorophyll-katalysierte Photolyse des Wassers wird Sauerstoff abgegeben und Kohlensäure reduziert. Als Wasserstoff-Akzeptoren können auch andere reduzierbare Substanzen, beispielsweise Hexacyanoferrat(III) dienen. Sollten gleichzeitig OH-Radikale gebildet werden, so könnten diese die Reduktion nach der Tabelle wieder rückgängig machen. Das bei der Hill-Reaktion den Chloroplasten stets zugesetzte Mangan(II)-Salz verhindert möglicherweise diese Rückreaktion, da, wie wir zeigen konnten, Mangan(II)-Salz die Wasserstoffsperoxydbildung durch OH verhindert.

Nachdem von BREDIG bereits die Reduktion von Kohlensäure durch elektrolytischen und von FISCHER durch katalytischen Wasserstoff beschrieben worden ist, schien es wichtig, auch die Reduktion von Kohlensäure durch atomaren Wasserstoff zu untersuchen. Tatsächlich ist auch atomarer Wasserstoff in der Lage, Kohlensäure zu reduzieren, wobei

jedoch bei den entstehenden mit Permanganat oxydierbaren Substanzen keine Aldehyde nachweisbar waren und die Genauigkeit des Nachweises noch darunter leidet, daß in der Apparatur selbst vielleicht aus dem Öl der Pumpen geringe Mengen reduzierender Substanzen entstehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Herrn Bundesminister für Atom- und Wasserwirtschaft danken wir für die Unterstützung.

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

HERMANN ENGELHARD und FRIEDRICH WILHELM FROBEN

Eingegangen am 1. August 1961

\*) Versuche über die Lebensdauer der OH-Radikale, d.h. wie weit die OH-Radikale selbst aus dem Entladungsrohr in das Reaktionsgefäß gelangen und wie weit atomarer Sauerstoff an der Oxydation beteiligt ist, sind in Aussicht genommen. Die Bildung von atomarem Sauerstoff wird allerdings von OLDENBERG<sup>3)</sup> bei der Glimm-Entladung in Wasserdampf nicht gefunden.

<sup>1)</sup> ENGELHARD, H., u. G. BREUER: *Naturwissenschaften* **46**, 554 (1959). — <sup>2)</sup> ENGELHARD, H., H. BÜLOW u. E. CANEL: *Naturforsch.* **13b**, 413 (1958). — <sup>3)</sup> OLDENBERG, O.: *J. Chem. Phys.* **3**, 266 (1935). — <sup>4)</sup> BARRON, E. S. G.: *Radiol. Res.* **1**, 109 (1954). — <sup>5)</sup> ETHIER, J. P., u. F. HABER: *Naturwissenschaften* **18**, 266 (1930). — <sup>6)</sup> DAVIS, T. W., S. GORDON u. E. J. HART: *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4487 (1958). — <sup>7)</sup> CZAPSKI, G., u. G. STEIN: (a) *Nature [London]* **182**, 598 (1958); *J. Phys. Chem.* **63**, 850 (1959); (b) *J. Phys. Chem.* **64**, 219 (1960).

### Uranium Peroxide Hydrates

FAIRLEY<sup>1)</sup> ascribed the composition  $UO_4 \cdot 4H_2O$  to air-dried uranium peroxide hydrate. HÜTTIG et al.<sup>2)</sup> indicated about four and one-half molecules in uranium peroxide hydrate dried in air at 35° C. Afterwards uranium peroxide precipitated from uranyl nitrate at 75° C by 3 per cent hydrogen peroxide was observed to contain four molecules of water<sup>3)</sup>. ROSENHEIM et al.<sup>4)</sup>, on the other hand, reported that air-dried  $UO_4 \cdot \chi H_2O$  contains three molecules of water. According to many investigators<sup>5)</sup>, however, the only definite uranium peroxide hydrate is  $UO_4 \cdot 2H_2O$ . Thus uranium peroxide hydrate may contain up to 4.5 moles of  $H_2O$  per atom of uranium, but its constitution is still indistinct.

In order to clarify this problem, thermobalance examination, differential thermal analysis, infra-red and X-ray diffraction studies were made of uranium peroxide hydrates which were precipitated from aqueous solution of uranyl nitrate with hydrogen peroxide in various conditions and dried in air at room temperature.

As a result, it was found that uranium peroxide hydrates exist in two crystalline modifications, and that the formation of those hydrates depends only on the temperature to precipitate the crystal;  $UO_4 \cdot 4H_2O$  at below 50° C,  $UO_4 \cdot 2H_2O$  at above 70° C, the mixture of both hydrates at 60° C. Fig. 1 is shown as an example for the results of infra-red. In the infra-red spectra the OH absorption bands of  $UO_4 \cdot 4H_2O$  crystal suggest the formation of hydrogen bond.

Moreover it was seen that  $UO_4 \cdot 4H_2O$  is converted to  $UO_4 \cdot 2H_2O$  by drying in air at 100° C or in vacuum for 24 hours at room temperature.

Government Chemical Industrial Research Institute, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo, Japan

TAICHI SATO

Eingegangen am 31. Juli 1961

<sup>1)</sup> FAIRLEY, T.: *J. Chem. Soc.* **31**, 127 (1877). — <sup>2)</sup> HÜTTIG, G. F., u. E. v. SCHROEDER: *Z. anorg. allg. Chem.* **121**, 243 (1922). — <sup>3)</sup> KATZ, J. J., and E. RABINOWITZ: *The Chemistry of Uranium*, Part I, p. 290 bis 293. New York: McGraw-Hill 1951. — <sup>4)</sup> ROSENHEIM, A., u. H. DAHR: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **181**, 177 (1929). — <sup>5)</sup> E. g., WATT, G. W., S. L. ACHORN and J. L. MARLEY: *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3341 (1950). — GAYER, K. H., and L. C. THOMPSON: *Canad. J. Chem.* **36**, 1649 (1958). — DEMARCO, R. E., D. B. RICHARDS, T. J. COLLOPY and R. C. ABBOTT: *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4167 (1959).

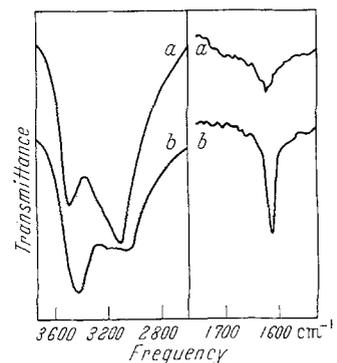


Fig. 1. Infra-red spectra of uranium peroxide hydrates. a  $UO_4 \cdot 4H_2O$ ; b  $UO_4 \cdot 2H_2O$