

validen nach der Überlebensordnung angenommen. Man gebraucht also die folgende für nicht zu lange Versicherungsdauern und nicht zu hohe Schlußalter genügend genaue Ergebnisse versprechende Näherung

$$P_{x\overline{n}}^i \sim \frac{1}{l_x a_{x\overline{n}}} \int_0^n e^{-\delta t} l_{x+t} v_{x+t} a_{x+t:n-i} dt \quad (3)$$

oder, was wiederum dasselbe ist,

$$P_{x\overline{n}}^i \sim \frac{1}{l_x a_{x\overline{n}}} \int_0^n e^{-\delta t} l_{x+t} \int_0^t v_{x+\tau} d\tau dt. \quad (4)$$

Zur ziffernmäßigen Bestimmung von $P_{x\overline{n}}^i$ aus den Grundzahlen ist (4) nach einer einfachen Umformung ebensogut geeignet wie (3); diese Tatsache scheint bis jetzt nicht beachtet worden zu sein.

Aus der «Ordnung der Invaliden»

$$l_{x+t}^{(i)} = l_x^{(i)} e^{-\int_0^t v_{x+\tau} d\tau}$$

folgt

$$\begin{aligned} \int_0^t v_{x+\tau} d\tau &= -\ln \frac{l_{x+t}^{(i)}}{l_x^{(i)}} = -\ln i p_x^{(i)} = -\ln (1 - i q_x^{(i)}) = \\ &= i q_x^{(i)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(i q_x^{(i)})^{k-1}}{k}. \end{aligned} \quad (5)$$

Weil wir ohnehin nicht zu lange Versicherungsdauern und nicht zu hohe Schlußalter voraussetzen, können wir die logarithmische Reihe in (5) durch eine geometrische annähern; wir erhalten alsdann

$$\int_0^t v_{x+\tau} d\tau \sim i q_x^{(i)} \frac{1}{1 - i q_x^{(i)}} = 2 \frac{1 - i p_x^{(i)}}{1 + i p_x^{(i)}} \quad (6)$$

und damit aus (4)

$$P_{x\overline{n}}^i \sim \frac{2}{l_x a_{x\overline{n}}} \int_0^n e^{-\delta t} l_{x+t} \frac{1 - i p_x^{(i)}}{1 + i p_x^{(i)}} dt. \quad (7)$$

Gleichung (7) ist der numerischen Integration gleich gut zugänglich wie (3), sobald einmal alle Rechenelemente gewählt sind. Formel (3) ist vorzuziehen, wenn bei festbleibender Sterblichkeit die Intensität der Invalidierung variiert werden soll, während umgekehrt (7) geeigneter ist, bei feststehender Invalidierungshäufigkeit den Einfluß einer Variation der Sterblichkeit zu erfassen.

E. ZWINGGI

Versicherungstechnische Abteilung des mathematischen Seminars der Universität Basel, den 7. April 1948.

Summary

Formulae for the approximate evaluation of premiums for a disability pension payable continually.

Über die Änderung der Hydrolyse von Tetrachlorkohlenstoff durch Röntgenstrahlen bei Zugabe von Alkohol

In einer kürzlich¹ veröffentlichten Theorie der Wirkung ionisierender Strahlen auf einfache Systeme konnte gezeigt werden, daß die vier bekannten Arten des Ver-

laufes der sog. Dosiswirkungskurve unter relativ einfachen und wahrscheinlichen Voraussetzungen auseinander abgeleitet werden können. Die einfachsten Verhältnisse liegen vor, wenn die Menge der durch die Strahlung umgewandelten Substanz proportional der Strahlenmenge (Dosis) ansteigt. Von besonderer Bedeutung ist ferner der einfach exponentielle Verlauf der Strahlenwirkung, da er die Hauptstütze der sog. Treffertheorie der biologischen Strahlenwirkung bildet¹.

Neben mehreren andern untersuchten Reaktionen zeigt auch die Strahlenhydrolyse von Tetrachlorkohlenstoff in wässriger Lösung einen der Röntgenstrahlenmenge (Dosis) in weiten Grenzen proportionalen Strahleneffekt (Bildung von Salzsäure). Dieser Wirkungsverlauf erfordert einen ganz bestimmten Reaktionsmodus, bei dem durch die Strahlung primär das Dispersionsmittel eine Veränderung («Aktivierung») erfährt, welche mit der Wahrscheinlichkeit 1 auf die darin gelöste Substanz übertragen werden muß^{1,2}. Es handelt sich dabei demnach sicher um einen indirekten Strahleneffekt auf das dispergierte, reaktionsfähige System.

Aus einigen neuern Beobachtungen³ geht hervor, daß das quantitative Ausmaß der Strahlenreaktion einfacher Systeme bei Zugabe einer weiteren, an sich nicht reagierenden Komponente sehr wesentlich beeinflußt wird, wobei offenbar Reaktionen bisher unbekannter Art stattfinden müssen. Um auch die Änderung des Reaktionsmodus zu untersuchen, haben wir den gesättigten wässrigen Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff wechselnde Mengen Alkohol zugesetzt und diese Lösungen mit Röntgenstrahlen (50 kV, ohne Filter, $\lambda_0 = 0,25 \text{ \AA}$, 3300 r/min) bestrahlt und anschließend die gebildete Salzsäure (durch Messung der spez. Leitfähigkeit) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung wiedergegeben.

Bei den alkoholfreien Lösungen erfolgt der Anstieg der Salzsäurekonzentration proportional zu der Röntgenstrahlenmenge. Ganz anders ist der Verlauf bei den alkoholhaltigen Lösungen. Hier mußten die spez. Leitfähigkeiten entsprechend den verwendeten Alkoholkonzentrationen aus Parallelversuchen an alkoholhaltigen Salzsäurelösungen korrigiert werden. Abgesehen von einem viel geringeren Strahleneffekt erfolgt die Hydrolyse des Tetrachlorkohlenstoffs in Gegenwart von Alkohol (5%, 10%, 50%) exponentiell mit der Röntgenstrahlenmenge (Dosis). Die in der Abbildung dargestellte Kurve, welche sich den Meßpunkten aller verwendeten Alkoholkonzentrationen sehr gut anschmiegt, wurde gemäß der eingangs erwähnten Theorie berechnet nach der Funktion:

$$X = \frac{a}{b} (1 - e^{-bD}),$$

worin X die gebildete Salzsäuremenge, D die Röntgenstrahlendosis und a und b Konstanten bedeuten.

Die Analyse des exponentiellen Kurvenverlaufes ergibt bei den vorliegenden Bestrahlungsbedingungen eine Ionenausbeute von $a = 1,07$ Moleküle Salzsäure pro Ion, einen Grenzwert der Salzsäurebildung bei Gegenwart von Alkohol beliebiger Konzentration zwischen 5% und 50% von $\frac{a}{b} = 3,92 \cdot 10^{16}$ Moleküle Salzsäure pro cm^3 und eine «Verzögerungswahrscheinlichkeit» der Reaktion $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl}$ infolge der Gegenwart von Alkohol von

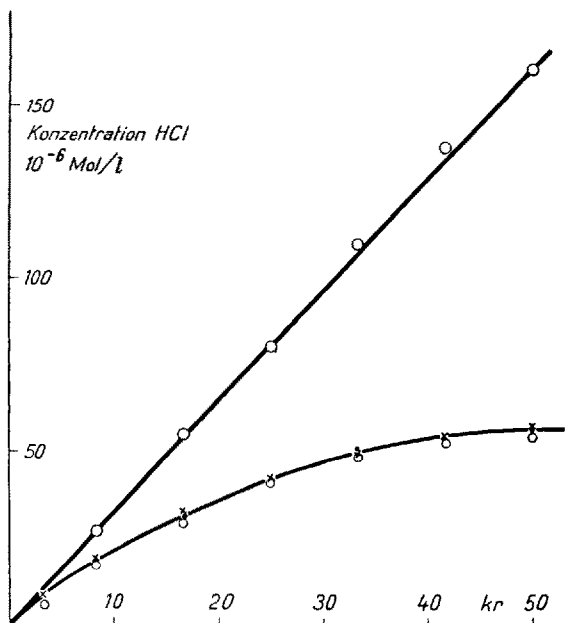
¹ W. MINDER und A. LIECHTI, Exper. 1, 298 (1945).

² W. MINDER, Radiol. Clin. Suppl. 15, 81 (1946).

³ W. M. DALE, J. W. MEREDITH und M. C. K. TWEEDIE, Nature 151, 281 (1943). – A. MULLIS, W. MINDER und A. LIECHTI, Radiol. Clin. 15, 295 (1946). – A. G. FORSSBERG, Nature 159, 308 (1947). – E. GALLICO und B. CAMERINO, Exper. 4, 109 (1948).

¹ W. MINDER, Radiol. Clin. 16, 73 (1947).

$b = 2,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{Ion}$. Als Ionenausbeute der alkoholfreien Lösungen ergibt sich aus den hier vorliegenden und früheren Versuchen¹ $a = 1,15$ Moleküle Salzsäure pro Ion, d.h. innerhalb 7% derselbe Wert wie bei den alkoholhaltigen Lösungen.



Hydrolyse von Tetrachlorkohlenstoff in wässriger Lösung durch Röntgenstrahlen unter Zugabe von Alkohol verschiedener Konzentration. Obere Kurve: alkoholfreie Lösung. Untere Kurve: Kreuze: 5%, Kreise: 10%, Punkte: 50% Alkohol. Abszisse: Strahlendosis in kr (1000 r).

Es darf somit als sicher angenommen werden, daß die Salzsäurebildung aus alkoholhaltigen, wässrigen Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff durch Röntgenstrahlen nach der erwähnten Theorie vor sich geht, und damit die Ursache des einfachen exponentiellen Verlaufes der Strahlenwirkung zum mindesten im vorliegenden Fall kein «Treffervorgang» sein kann. Über den physikalisch-chemischen Inhalt der «Verzögerungswahrscheinlichkeit» b sollen noch keine genaueren Angaben gemacht werden. Eine Bindung der durch die Röntgenstrahlen entstandenen Salzsäure an Alkohol unter Bildung von Äthylchlorid ist bei den vorliegenden, sehr geringen Konzentrationen unwahrscheinlich. Sehr ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei der Zersetzung von Bromoform durch Röntgenstrahlen vorzuliegen. Die Versuche werden fortgesetzt. W. MINDER, H. KNUCHEL und P. GURTNER

Röntgeninstitut der Universität Bern, den 15. Januar 1948.

Summary

Hydrolysis of carbon tetrachloride in aqueous solutions by X-rays is changed quantitatively and qualitatively when alcohol is added to the solutions. This change is conform with a new theory of the actions of radiations published recently by one of the authors.

¹ W. MINDER, Schweiz. med. Wschr. 77, 194 (1947).

Aspects of the Theory of Hydrogen Overpotential

I. «B» Value of the Prototropic Transfer Theory

In the theory of hydrogen overpotential by EYRING, GLASSSTONE, and LAIDLER¹ according to which the slow reaction at the cathode is the transfer of a proton from a water molecule in the solution to one attached to the electrode surface, the term

$$B = \varepsilon \cdot C \cdot \frac{k}{h} T \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

(where C is the concentration of the species discharged and ΔS is the entropy change in the reaction) should be approximately constant for various cathodes in acid and alkaline solution. Upon the constancy of B rests most of the evidence in favour of the theory. Some new (preliminary) values² of ΔH (the energy of activation of the reaction at the reversible potential) for Pb and Cu cathodes, and also for this quantity on Pt for oxygen overpotential in alkaline solution³ are now available, and have been used with other published data⁴ for extended calculations of B from ΔH and the exchange current. These results are collected in the table. It is of special interest to note that only in one of them is the B value alkaline solution the same as that in acid solution.

Further, only eight of the thirteen systems examined here have B values of the approximately constant value 10^2 , and of these, six are from measurements at the same concentration in acid solution. (It seems valid to include the system Hg in alkaline solutions in this estimate. It has been shown⁵ that amalgam formation is unimportant at the low current densities relevant to the calculations of B .) These facts seem to withdraw support from the claim of the theory to give a *general* mechanism of hydrogen and oxygen overpotential in acid and alkaline solutions.

Values of ΔH for the systems mentioned in this table, have been obtained from values of ΔG calculated on the assumption of the applicability of EYRING, GLASSSTONE, and LAIDLER's theory and the value of the entropy change for the reaction $2 \text{HOH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ (-34.4 entropy units).

System	B
(1) <i>Hydrogen overpotential</i>	
Hg / 0.2 n H_2SO_4	$1 \cdot 10^2$
Ga / 0.2 n H_2SO_4	$3 \cdot 10^2$
Woods metal / 0.2 n H_2SO_4	$1 \cdot 10^2$
Cu / n HCl	$4 \cdot 10^2$
Pt / (bright) 0.2 n H_2SO_4	$2 \cdot 10^2$
Pd / 0.2 n H_2SO_4	$1 \cdot 10^2$
Pd / 0.2 n NaOH	$2 \cdot 10^2$
Hg / 0.2 n NaOH	$2 \cdot 10^{-2}$
Pt / (bright) 0.2 n NaOH	$4 \cdot 10^{-2}$
Hg / 0.2 n H_2SO_4	$2 \cdot 10^3$
Pb / n HCl	$3 \cdot 10$
(2) <i>Oxygen overpotential</i>	
Pt / 0.2 n H_2SO_4	$5 \cdot 10^2$
Pt / 0.1 n NaOH	$1 \cdot 10^6$

¹ H. EYRING, S. GLASSSTONE, and K. J. LAIDLER, J. Chem. Physics 1, 1053 (1939).

² S. KAMINSKY, unpublished.

³ H. P. SROUT, Faraday Society Discussion on Electrode Processes (Manchester, 1947).

⁴ J. A. V. BUTLER, Electrocapillarity (London, 1940), p. 128.

⁵ H. F. KENYON, Diss. (Cambridge, 1937).