

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XXII.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 4. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige organische Verbindungen und Reaktionen

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Die bei den nachstehend angeführten Versuchen verwendeten Radiumpräparate waren die gleichen wie bei der Mitteilung 3¹ und sind dort beschrieben. Ebenso war die Versuchsanordnung, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil erwähnt ist, die gleiche wie dort.

1. Der Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoessäure durch alkoholische Salzsäure.

Um die Frage zu entscheiden, ob die β - und γ -Strahlen des Radiums imstande wären, die sogenannte indirekte Veresterung organischer Säuren — d. h. die unter dem Einflusse starker Säuren als Katalysatoren vor sich gehende Esterbildung — zu beeinflussen, wurden je 40 cm^3 einer Mischung von absolut alkoholischer Salz- und Benzoessäure in zwei gedämpfte, etwa 100 cm^3 fassende Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas gebracht. Der eine der beiden Kolben wurde mit einer

¹ A. Kailan, 3. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige anorganische Verbindungen. Diese Berichte, Bd. CXXI (im Drucke), 1912.

zugeschmolzenen Eprouvette, die mit einem Stückchen Blei gefüllt war, beschickt, während sich im zweiten Kolben eine zugeschmolzene Eprouvette aus gleichem Glase befand, in der das Fläschchen mit dem Radiumpräparat Nr. 18 steckte.

Die beiden Erlenmeyer befanden sich — mit Gummistopfen verschlossen — bis an den Hals im Wasser eines auf 25° eingestellten großen Ostwald'schen Thermostaten mit Schaufelrührwerk. Von Zeit zu Zeit wurden je 4·967 cm^3 Mischung herauspipettiert und die noch vorhandene Säuremenge mit einer 0·0897normalen Barytlauge ermittelt.

Das Resultat ist in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben. Darin bedeuten A und C die ursprünglichen Konzentrationen der Benzoesäure und der Salzsäure in Molen pro Liter, a und c in Kubikzentimetern, die von obiger Barytlauge für 4·967 cm^3 Mischung ursprünglich verbraucht worden wären; $a-x$ ist der Verbrauch nach t Stunden für die in der angegebenen Mischungsmenge dann noch vorhandene Benzoesäure, wobei x die nach dieser Zeit gebildete Ester-, beziehungsweise Wassermenge in Kubikzentimetern äquivalenter Barytlauge ausdrückt; k ist $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, die mit Brigg'schen Logarithmen berechnete Konstante für eine monomolekulare Reaktion.

Die Dichte des verwendeten Alkohols wurde bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°, zu 0·78513 ermittelt, der Alkohol war demnach wasserfrei.¹

Der Mittelwert wurde unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelmessung [proportional $t^2 \cdot (a-x)^2$] berechnet.

1 Vgl. A. Kailan, Über das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 25°. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXXIV, 2881 (1911).

Tabelle I.

Blindversuch.

$$A = 0.1022; C = 0.2041; a = 5.66; c = 11.30.$$

t	$a-x$	k	$\frac{k}{c}$
0.2	5.66	—	—
17.3	3.44	0.0125	0.0613
22.6	2.99	0.0123	0.0601
41.9	1.87	0.0115	0.0563
46.2	1.67	0.0115	0.0562
	Mittelwerte..	0.0119	0.0583

Tabelle II.

Versuch mit Präparat Nr. 18.

$$A = 0.1022; C = 0.2041; a = 5.66; c = 11.30.$$

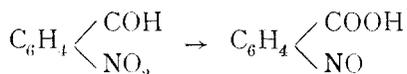
t	$a-x$	k	$\frac{k}{c}$
0.2	5.65	—	—
17.4	3.44	0.0124	0.0609
22.7	2.98	0.0123	0.0601
41.7	1.86	0.0116	0.0568
46.2	1.66	0.0115	0.0565
	Mittelwerte..	0.0119	0.0584

Ein Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf die Veresterungsgeschwindigkeit ist demnach nicht zu erkennen. Da aber immerhin ein gewisser Zusammenhang zwischen der letzteren und der elektrolytischen Dissoziation des Katalysators besteht, so folgt, daß auch die letztere durch die Radiumstrahlen nicht geändert wird. Das deutlich bemerkbare

Absinken der Konstanten ist bedingt durch das während der Reaktion entstandene Wasser. Da nun dieses Absinken bei beiden Versuchen in völlig gleichem Maße erfolgt, so können die Radiumstrahlen auch in wasserreicherem Alkohol auf die Geschwindigkeit der indirekten Veresterung organischer Säuren und somit auch auf die elektrolytische Dissoziation der Katalysatoren keinen Einfluß ausüben.

2. Der Einfluß auf Orthonitrobenzaldehyd.

Orthonitrobenzaldehyd erleidet bekanntlich¹ im Lichte die merkwürdige Umlagerung in Orthonitrosobenzoessäure:



Es lag nun die Frage nahe, ob auch die durchdringenden Radiumstrahlen imstande wären, obige Umwandlung hervorzurufen, beziehungsweise die bereits im Lichte vor sich gehende Reaktion zu beschleunigen. Um dies zu entscheiden, wurden Versuche angestellt mit dem gleichen Präparat (Nr. 18) und auch sonst in gleicher Weise wie über den Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit. Nach bestimmten Zeiten wurden je 10 cm^3 Lösung aus den ursprünglich mit 60 cm^3 Lösung gefüllten Kolben, die wieder bis an den Hals in das Wasser des auf 25° eingestellten Thermostaten tauchten, entnommen und mit 0·0811 normaler alkoholischer Lauge titriert. In den nachstehenden Tabellen gibt *A* die Mole Orthonitrobenzaldehyd pro Liter Lösung, *a* die Kubikzentimeter obiger Lauge, welche zur Neutralisierung der bei vollständiger Umlagerung in 10 cm^3 Lösung entstandenen Nitrosobenzoessäure nötig gewesen wären. Es gelangten sowohl absolut-alkoholische als auch absolut-benzolische Lösungen zur Untersuchung.

Unter *t* ist ferner die Versuchsdauer in Stunden, unter cm^3 der Verbrauch an obiger Lauge für 10 cm^3 Lösung angegeben.

¹ Ciamician und Silber, Acc. Linc., 11, II, 145.

Tabelle III.

Lösungsmittel absoluter Alkohol $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.78513$.

$$A = 0.0989; a = 12.25.$$

<i>t</i>	Präparat Nr. 18 Verbrauch		Blindversuch Verbrauch		Differenz	
	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$
118.5	0.05	0.42	0.03	0.25	0.02	0.17
167.5	0.10	0.59	0.04	0.24	0.06	0.35
334.3	0.13	0.39	0.07	0.21	0.06	0.18
719	0.24	0.32	0.17	0.21	0.08	0.11
719.2	0.22		0.13			

Tabelle IV.

Lösungsmittel absolutes Benzol $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.87353$.

$$A = 0.030; a = 3.76.$$

<i>t</i>	Präparat Nr. 18		Blindversuch		Differenz	
	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$
168	{ 0.03 }	0.21	0.01	0.06	0.025	0.15
	{ 0.04 }					
553	0.11	0.20	0.04	0.07	0.07	0.13
960	0.15	0.16	0.08	0.08	0.08	0.08

Tabelle V.

Lösungsmittel absolutes Benzol.

$$A = 0.100; a = 12.39.$$

<i>t</i>	Präparat Nr. 18		Blindversuch		Differenz	
	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$	<i>cm</i> ³	$\frac{mm^3}{t}$
162	0.03	0.19	—	—	—	—
548	0.10	0.18	0.01	0.02	0.09	0.16
914	0.17	0.19	0.02	0.02	0.15	0.17
1224	0.20	0.16	0.06	0.05	0.14	0.09

Wie man sieht, ist die Säurebildung bei den Versuchen mit dem Radiumpräparat durchwegs größer als bei den Blindversuchen. Die durchdringenden Radiumstrahlen sind also tatsächlich imstande, die Säurebildung aus Orthonitrobenzaldehyd zu beschleunigen. Ciamician¹ hatte beobachtet, daß unter dem Einflusse des Lichtes in alkoholischen Lösungen des Orthonitrobenzaldehyds sich der Orthonitrosobenzoessäure-Äthylester bildet. Um zu sehen, ob diese Reaktion unter meinen Versuchsbedingungen bereits in Betracht kam, wurden nachstehende Versuche ausgeführt: Es wurden die bei Tabelle III nach 167·5, 334 und 719 Stunden entnommenen Proben nach der Titration mit je 12 *cm*³ der verwendeten alkoholischen Lauge versetzt und durch 48·2 Stunden im Thermostaten bei 25°² belassen und sodann der Laugenüberschuß zurücktitriert; außerdem wurden noch Blindversuche mit 10 *cm*³ einer frisch bereiteten, ebenfalls 0·099normalen Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Alkohol angestellt, um zu sehen, wie groß der Alkaliverbrauch durch den sicher esterfreien Aldehyd allein war.

Tabelle VI.

Voraus- gegangene Bestrah- lungsdauer	Laugenverbrauch in Kubikzentimeter			Differenz gegen Ver- brauch ohne Bestrahlung (1·76 <i>cm</i> ³ Mittel)	
	Präparat 18	Blind- versuch	Differenz	Präparat 18	Blind- versuch
0	—	1·76	—	—	—
0	—	1·77	—	—	—
167·5	1·76	1·73	—	—	—
334	1·98 ³	1·91 ³	0·07	0·22	0·15
	(1·93)	(1·86)	(0·07)	(0·17)	(0·10)
719	2·10	1·99	0·11	0·34	0·23

¹ L. c.² Eine ursprünglich versuchte Verseifung bei höherer Temperatur war nicht ausführbar, da die Lösung sich zu dunkel färbte.³ Hier betrug die Einwirkungsdauer der Lauge 49·5 Stunden. Die darunter stehenden Zahlen in Klammern sind zum besseren Vergleich mit den übrigen Werten auf 48·2 Stunden linear extrapoliert, was wenigstens in erster Annäherung zulässig ist.

Die weitaus größte Menge des Alkalis wird demnach für die Reaktion zwischen diesem und dem Aldehyd verbraucht. Wie man sieht, geht letztere Reaktion mit bequem meßbarer Geschwindigkeit vor sich in ähnlicher Weise, wie dies Pomeranz für die Reaktion zwischen Benzaldehyd und alkoholischer Natronlauge zeigen konnte.¹

Immerhin deuten die ansteigenden Werte für den Alkaliverbrauch mit steigender Bestrahlungsdauer darauf hin, daß doch auch Ester aus der unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen, beziehungsweise des zerstreuten Tageslichtes gebildeten Orthonitrosobenzoesäure entstanden sein dürfte. Berücksichtigt man den durch diese Veresterung entstandenen Verlust, so würde man für die Tabelle III etwa doppelt so hohe Werte für die Säurebildungsgeschwindigkeit bekommen. Die letztere nimmt, wie man aus den beiden Tabellen IV und V ersieht, für steigende Aldehydkonzentration — selbst bei Verdreifachung der letzteren — kaum merklich, ja, wenn man die Gesamtsäuremenge und nicht bloß die Differenz gegen den Blindversuch berücksichtigt, überhaupt nicht zu. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Zersetzung der Jodide durch Radiumstrahlen, dagegen anders als bei der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd, wo sich der Reaktionsverlauf wenigstens angenähert durch eine Gleichung für monomolekulare Reaktionen wiedergeben ließ.

Schon in meiner Untersuchung über die Zersetzung der Jodide durch Radiumstrahlen habe ich es für sehr unwahrscheinlich erklärt, daß die dort konstatierte Abweichung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzkonzentration durch eine sekundäre Jodausscheidung — durch gleichfalls entstandenes Wasserstoffsperoxyd — zu erklären sei. Der Umstand, daß hier in benzolischen Lösungen, wo eine solche sekundäre Reaktion ausgeschlossen ist, nicht nur keine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Aldehydkonzentration,

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 389. Meine Versuche über die Reaktion zwischen Orthonitrobenzaldehyd und alkoholischer Kali- und Natronlauge sind in ihrem experimentellen Teile nahezu abgeschlossen und sollen demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

sondern nahezu keine Abhängigkeit der ersteren von der letzteren zu konstatieren ist, spricht für die Richtigkeit meiner früheren Ausführungen.

Was den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit anbelangt, so erkennt man, daß der Gesamtumsatz in den benzolischen Lösungen wesentlich geringer als in der alkoholischen ist. Doch ist dies hauptsächlich dadurch bedingt, daß unter meinen Versuchsbedingungen — im trüben Thermostatwasser — die Säurebildungsgeschwindigkeit im zerstreuten Tageslichte (Blindversuche) bei den benzolischen Lösungen außerordentlich viel kleiner als bei der Lösung in Alkohol war. Berücksichtigt man dagegen bloß die Differenzen gegen die jeweiligen Blindversuche, also die Wirkung der Radiumstrahlen allein, so erscheint letztere in benzolischer und alkoholischer Lösung nahezu gleich groß, wenigstens dann, wenn man bei der letzteren von dem durch etwaige Esterbildung bedingten Säureverbrauch absieht.

Zum Vergleiche erwähne ich, daß die unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes verlaufende Säurebildung aus Ortho-nitrobenzaldehyd in benzolischen Lösungen, wenigstens anfangs, rascher als in alkoholischen erfolgt und überhaupt ganz außerordentlich viel rascher als die hier unter dem Einflusse der Radiumstrahlen beobachtete Säurebildungsgeschwindigkeit. Für 8 *cm* Lampenabstand ist diese Geschwindigkeit je nach dem Lösungsmittel im ultravioletten Lichte der Quarzglas-Quecksilberlampe von R. Fuess etwa 10 bis 20.000 mal größer als die hier für die durchdringende Radiumstrahlung allein — also als Differenzen gegen die Blindversuche — beobachtete Wirkung.¹

3. Die Einwirkung auf Chinon.

Wie Ciamician und Silber² gezeigt haben, bleibt eine Lösung von 1 *g* Chinon in 20 *cm*³ Äther im roten Lichte ganz unverändert, im blauvioletten Lichte scheiden sich dagegen schon nach 6 Stunden schwarze Nadeln von Chinhydron aus.

¹ Vgl. A. Kailan, Über die Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd sowie auf Benzaldehyd selbst. Diese Berichte, Bd. CXXI (1912), im Drucke.

² Acc. Linc., 11, II, 145.

Um nun zu sehen, wie diesbezüglich die durchdringenden Radiumstrahlen wirken, wurden 2 g Chinon in 50 cm^3 Äther gelöst und je 20 cm^3 der Lösung in zwei kleine Rundkolben gebracht, von denen der eine mit dem in eine Eprouvette eingeschmolzenen Radiumpräparat »Kopf« beschickt war.

Beide Kolben wurden, mit Kautschukstopfen verschlossen, sorgfältig vor Licht geschützt, bei Zimmertemperatur aufbewahrt; doch war selbst nach 360 Stunden noch keine Einwirkung zu erkennen.

Weiters hatten die beiden eben genannten Autoren gefunden, daß sich eine Lösung von 1 g Chinon in 20 cm^3 Alkohol schon im Dunkeln langsam verändert und im roten Lichte bräunt, während im blauen Lichte die Reaktion noch weit rascher und energischer vor sich geht.

Es wurden nun, um auch den etwaigen Einfluß des Mediums zu prüfen, 3 g Chinon in 80 cm^3 Alkohol gelöst, davon 50 cm^3 mit dem Präparat »Kopf« in einen Rundkolben wie oben gebracht und der Rest als »Blindversuch« gleichfalls aufbewahrt. Bei sorgfältigem Lichtabschluß zeigte sich sowohl in dem mit dem Präparat beschickten Kolben als auch bei der Lösung des Blindversuches Bräunung, ohne daß jedoch ein Unterschied in der Farbe der beiden Lösungen zu bemerken gewesen wäre.

Es ließ sich demnach weder in ätherischer noch in alkoholischer Lösung eine Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Chinon erkennen.

4. Die Einwirkung auf Oxalsäure.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon¹ haben gezeigt, daß gesättigte zweibasische Säuren im ultravioletten Lichte schon unterhalb 40° eine Zersetzung in Kohlensäure und einbasische Fettsäure erfahren.

Um die Frage zu beantworten, ob eine ähnliche Wirkung auch den Radiumstrahlen zukomme, untersuchte ich die Einwirkung der letzteren auf Oxalsäure, wo ja analog dem obigen

¹ Compt. rend., 152, 262 (1911).

Befunde eine Spaltung in Kohlensäure und Ameisensäure möglich war: Es wurden daher zwei Pulvergläser mit etwa normaler Oxalsäurelösung gefüllt und in eines der beiden Gefäße ein oder mehrere der in Eproutetten eingeschmolzenen Radiumpräparate gebracht, in das andere eine aus gleichem Glas gefertigte Eproutette, in die ein Bleistückchen eingeschmolzen war. Beide Pulvergläser befanden sich in einem auf 25° eingestellten Thermostaten. Von Zeit zu Zeit wurden je zirka 4 cm^3 herauspipettiert und mit zirka 0.09 normaler Barytlauge, beziehungsweise 0.1 normaler Kaliumpermanganatlösung titriert.

Das Resultat dieser Versuche findet sich in nachstehender Tabelle, in der unter t die Zeit seit Versuchsbeginn, beziehungsweise seit der letzten Änderung des Radiumpräparates in Stunden angegeben ist. Unter a sind die für 4 cm^3 Lösung verbrauchten Kubikzentimeter Barytlauge, unter b die verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung angeführt.

Tabelle VII.

Zeit	Blindversuch		Versuche mit Radium			Anmerkung
	a	b	Zeit	a	b	
0	44.3	39.8	0	44.3	39.8	Präparat Nr. 2
			47	44.3	—	
214	44.3	39.8	214	44.2	39.75	} Präparat Nr. 2 und Präparat »Kopf«
			168	41.15	—	
			337	44.15	—	
			480	44.15	—	
			312	44.18	—	
1395	44.27	39.8	360	44.2	39.8	Präparate entfernt
						Präparate Nr. 2, 6, 7

Wenn also überhaupt eine Einwirkung stattfindet, ist sie nach obiger Zusammenstellung so gering, daß sie unter den Versuchsbedingungen noch nicht mit Sicherheit nachweisbar ist. Die Gesamtabnahme des acidimetrischen Titors beträgt kaum $\frac{1}{4}\%$, ja während der letzten 800 Stunden ändert sich dieser Titer überhaupt nicht, während der oxydimetrische Titer während der gesamten Versuchsdauer konstant bleibt. Das

daneben in der Radiumstrahlung etwa entstandene Wasserstoff-superoxyd kommt kaum in Betracht. Denn nach meinen diesbezüglichen Messungen¹ würde die nach etwa 1000 Stunden gebildete Menge desselben für 4 cm^3 Lösung erst einem Verbräuche von etwa 0·04 bis 0·08 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kaliumpermanganatlösung entsprechen.

5. Die Einwirkung auf Rohrzuckerlösungen.

H. Euler und H. Ohlsén² haben gezeigt, daß durch ultraviolettes Licht in neutraler Rohrzuckerlösung eine starke Beschleunigung der Inversion hervorgerufen wird. Die genannten Autoren nehmen an, daß, veranlaßt durch Spuren eines in dem Zucker vorhandenen Katalysators, eine Säure entsteht, welche die Reaktion katalytisch beschleunigt.

Andererseits haben Henry Bierry, Victor Henry und Albert Ranc³ gefunden, daß ultraviolettes Licht vier- bis sechsprozentige Lösungen von *d*-Fruktose teilweise in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Formaldehyd zu zersetzen vermag, während Glukose, Arabinose, Galaktose unter den gleichen Bedingungen fast nicht angegriffen werden. Es sollte nun untersucht werden, ob nicht auch die durchdringende Radiumstrahlung imstande ist, auf Rohrzuckerlösungen einzuwirken, etwa in der Art, daß analog dem Befunde von Euler und Ohlsén eine Beschleunigung der Inversionsgeschwindigkeit bedingt wurde, sei es durch direkte Einwirkung, sei es vielleicht durch Reaktion des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds mit irgendeiner Verunreinigung oder einem Produkt der erwähnten direkten Einwirkung, wodurch analog der Reaktion im ultravioletten Lichte eine Säure entstand.

In diesem letzteren Falle war zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Versuchsdauer immer größer wurde.

¹ Vgl. A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 3. Der Einfluß der durchdringenden Strahlung auf einige anorganische Verbindungen. Diese Berichte, Bd. CXXI (1912), im Drucke.

² Journ. de Chim. phys., 9, 416.

³ Compt. rend., 151, 316.

Tatsächlich konnte bei dem Versuche der später anzuführenden Tabelle VIII nach 890 Stunden Säurebildung konstatiert werden. Es verbrauchten 42 cm^3 der ursprünglich neutralen Zuckerlösung 0.35 cm^3 einer zirka 0.08 normalen alkoholischen Lauge. Nun bildet sich unter den Versuchsbedingungen aus reinem Wasser in dieser Zeit etwa $\frac{1}{2000}$ Mol Wasserstoffsuperoxyd pro Liter.¹ Für den Fall nun, daß nur 1 Mol des letzteren zur Oxydation irgendeines Spaltproduktes, beziehungsweise einer Verunreinigung des Rohrzuckers zu einer einbasischen Säure erforderlich sein sollte, würden zur Neutralisierung der letzteren in den 42 cm^3 etwa 0.25 cm^3 0.08 normaler Lauge nötig sein. Unter den obigen Annahmen ließe sich also eventuell die beobachtete Säurebildung auf den Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds zurückführen. Wenigstens könnte man so vielleicht den Säureüberschuß über den Säuregehalt des betreffenden Blindversuches erklären, denn bei letzterem wurde für die gleiche Lösungsmenge nur 0.1 cm^3 obiger Lauge nach der gleichen Zeit verbraucht.

Nach dem Ergebnisse der obigen Titration würde somit in 500 Stunden rund $\frac{1}{3000}$ Mol Säure pro Liter entstehen, im Mittel also während dieser Zeit rund $\frac{1}{6000}$ Mol Säure pro Liter vorhanden sein. Nehmen wir nun in erster Annäherung an, daß diese Säure in obiger Verdünnung² gleich stark dissoziiert ist wie halbnormale Salzsäure, so hätten wir eine 3000 mal geringere Wasserstoffionenkonzentration als bei letzterer.

Nun beträgt die monomolekulare Reaktionskonstante für die Inversion von Rohrzucker durch halbnormale Salzsäure für 25° , Zeit in Minuten und natürliche Logarithmen 0.00472 .³ Bei 15 bis 18° , der Temperatur, bei der meine Versuche ausgeführt wurden, dürfte die Inversionsgeschwindigkeit wohl etwa halb so groß sein.

Es würde somit gemäß obiger Annahme unter meinen Versuchsbedingungen während 500 Stunden ebensoviel Rohrzucker

¹ Vgl. Anmerkung 1, p. 1371.

² Die Essigsäure, die wahrscheinlich bedeutend schwächer ist als die in Rede stehende Säure, ist in dieser Verdünnung zu etwa 30% dissoziiert.

³ Vgl. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl., p. 528.

invertiert werden wie mit halbnormaler Salzsäure bei 25° in einer 6000mal kürzeren Zeit, also in 5 Minuten.

Nach obiger Konstante würden aber in 5 Minuten 2·3% Rohrzucker invertiert und, wenn man berücksichtigt, daß nach vollständiger Inversion jedem Grade Rechtsdrehung ($0\cdot44 - 0\cdot005 t$)¹ Grade Linksdrehung entsprechen, so würde obige Inversion für $t = 16^\circ$ eine Abnahme des Drehungsvermögens um 3·2% bedingen.

Das würde im Vierdezimeterrohre bei normalen Zuckerlösungen nahezu 3°, bei zehntelnormalen etwa 18 Minuten entsprechen.

Die zu den nachstehend angeführten Versuchen verwendeten Zuckerlösungen waren mit über Permanganat destilliertem Wasser bereitet worden. Die Lösungen wurden filtriert und nach Bestimmung des Drehungsvermögens in je zwei Pulvergläser von je 200 cm^3 Inhalt gefüllt. In eines dieser beiden Gefäße wurde die Eprouvette gelegt, in die das Radiumpräparat eingeschmolzen war. Die Gefäße wurden dann vor Licht geschützt aufbewahrt und nach bestimmten Zeiten wurde — eventuell nach vorheriger Filtration — im Vierdezimeterrohr eines Laurent'schen Halbschattenapparates das Drehungsvermögen bestimmt. Die zu diesen Messungen benötigten Flüssigkeitsmengen wurden meist wieder in die betreffenden Pulvergläser zurückgegossen.

Die in den folgenden Tabellen für α_D angeführten Werte sind das Mittel aus je vier bis zehn Ablesungen. Wo für die gleiche Zeit zwei Werte angegeben sind, bezieht sich der zweite auf eine um 180° verschobene Einstellung. Der Nullpunkt des Instrumentes wurde nicht immer neu bestimmt, so daß in erster Linie die Differenzen gegen den betreffenden Blindversuch zu berücksichtigen sind. Doch betragen die Abweichungen der verschiedenen Nullpunkte nur im Maximum 12 Minuten. Die Einstellung war in vielen Fällen besonders bei den normalen Zuckerlösungen recht unscharf.

¹ Ebenda, p. 529.

Tabelle VIII.

Zirka normale Zuckerlösung. Versuchstemperatur 15 bis 18°.

Zeit in Stunden	Präparat Nr. 6 α_D	Blindversuch α_D	Differenz	Entsprechend Prozent Mehrinversion	Anmerkung
0	92° 40'	92° 40'	—	—	—
192	92 44	93 4	—	—	Pilzbildung, daher filtriert > > > > > > > > >
363	91 4	92 27	1° 23'	1·1	
529	89 22	92 31	3 9	2·54	
701	89 14	92 18	} 3 12	2·58	
	89 5	92 25			

Tabelle IX.

Zirka normale Zuckerlösung. Versuchstemperatur 15 bis 18°.

Zeit in Stunden	Präparat Nr. 20 α_D	Abnahme gegen Anfangswert	Gesamtinversion %	Blindversuch α_D	Anmerkung
0	94° 41'	—	—	94° 41'	} Wegen Pilzbildung Lösungen filtriert
168	94 36	—	—	94 24	
	94 45	—	—	94 25	
	91 22	} 3° 22'	2·66	87 44	
91 16	87 35				

Tabelle X.

Zirka zehntelnormale Zuckerlösung. Versuchstemperatur 15 bis 18°.

Zeit in Stunden	Präparat »Kopf« α_D	Blindversuch α_D	Differenz	Entsprechend Prozent Mehrinversion	Anmerkung
0	9° 25'	9° 25'	—	—	—
361	9 27	9 25	+ 2'	—	—
530	9 15	9 13	+ 2	—	—

Zeit in Stun- den	Präparat >Kopf< α_D	Blind- versuch α_D	Differenz	Entspre- chend Prozent Mehr- inversion	Anmerkung
696	{ 9° 11' 9 27	{ 9° 37' 9 34	} - 10'	—	—
864	{ 9 25 9 36	{ 9 25 9 42	} - 3	—	—
1080	{ 9 7 9 10	{ 8 55 9 2	} + 10	—	—
1416	{ 8 54 8 45	{ 9 1 9 2	} - 12	—	—
1728	{ 7 54 8 3	{ 8 59 9 3	} - 1° 2	8·4	—
1896	{ 7 48 8 4	{ 8 43 9 3	} - 57	7·9	Pilzbildung bemerkt, daher Lösungen filtriert

Mit Ausnahme der Versuche der Tabelle IX findet man bei den Versuchen mit dem Radiumpräparat eine stärkere Abnahme des Drehungsvermögens als bei den entsprechenden Blindversuchen. Bei der zehntelnormalen Lösung ist während der ersten 1416 Stunden kein Unterschied im Drehungsvermögen zwischen den beiden Versuchen zu erkennen, auch ist die Gesamtabnahme entschieden geringer, als sich nach obiger Überschlagsrechnung erwarten ließe. Bei noch längerer Versuchsdauer nimmt dann das Drehungsvermögen bei dem Radiumversuche stark ab, so daß schließlich ebenso wie bei dem Versuche der Tabelle VIII die Abnahme ungefähr dem nach der erwähnten Rechnung geschätzten Betrage entsprechen würde.

Die Zuckerlösungen waren nicht sterilisiert, so daß nach längerer Versuchsdauer stets Pilzbildung eintrat. Daher mußten die Lösungen, wie aus den Anmerkungen zu den Tabellen hervorgeht, öfters filtriert werden.

Die obigen Resultate sind vielleicht durch diese Pilzbildung entstellt, zumal letztere in den Radiumversuchen in höherem Maße als bei den entsprechenden Blindversuchen eintrat. Gerade dieser Umstand ist aber in hohem Grade

bemerkenswert, da er zeigt, daß im Gegensatz zu den abiotischen Wirkungen der ultravioletten Strahlen die durchdringenden Radiumstrahlen unter den Versuchsbedingungen eine solche Wirkung nicht nur nicht ausüben, sondern sogar, wie bemerkt, die Pilzbildung zu begünstigen scheinen.

Aus obigen Tabellen geht somit hervor, daß die Abnahme des Drehungsvermögens in nicht sterilisierten, ursprünglich neutralen Rohrzuckerlösungen durch die durchdringenden Radiumstrahlen beschleunigt wird. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme scheint mit steigender Versuchsdauer zu wachsen, entsprechend dem Umstande, daß sich in den erwähnten Strahlen anscheinend eine Säure bildet.

Zusammenfassung.

Die durch alkoholische Salzsäure katalytisch beschleunigte Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure wird durch die durchdringende Radiumstrahlung weder in absolutem noch in wasserreicherem Alkohol beeinflusst, woraus sich schließen läßt, daß die erwähnte Strahlung auf den Dissoziationsgrad der alkoholischen Salzsäure auch keine Wirkung auszuüben vermag.

Die im Lichte erfolgende Säurebildung aus Orthonitrobenzaldehyd wird sowohl in alkoholischer als auch in benzolischer Lösung durch die durchdringenden Radiumstrahlen beschleunigt. Die so von etwa 90 *mg* Radiumcarbonat hervorgerufene Säurebildungsgeschwindigkeit ist etwa 10.000 bis 20.000mal kleiner als jene, welche von einer Quarzquecksilberlampe in 8 *cm* Abstand bewirkt wird.

Die erwähnte Säurebildungsgeschwindigkeit wächst kaum merklich mit steigender Aldehydkonzentration.

Weder in ätherischer noch in alkoholischer Lösung von Chinon läßt sich eine Einwirkung der durchdringenden Strahlen von etwa 100 *mg* RaCl_2 , beziehungsweise eine Beschleunigung der im Lichte vor sich gehenden Reaktion erkennen.

Unter den Versuchsbedingungen läßt sich eine Einwirkung der durchdringenden Strahlen von 100 bis 200 *mg* Radiumsalz auf normale Oxalsäurelösungen bei 25° im Verlaufe von etwa

1000 Stunden nicht mit Sicherheit konstatieren. Die Abnahme des Drehungsvermögens in nicht sterilisierten, ursprünglich neutralen Rohrzuckerlösungen wird durch die durchdringenden Radiumstrahlen beschleunigt. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme scheint mit steigender Versuchsdauer zu wachsen.

Die Abnahme des Drehungsvermögens entspricht angenähert der Inversion, welche die am Schlusse eines Versuches titrimetrisch bestimmte Säuremenge hervorrufen könnte.

Im Gegensatze zu der abiotischen Wirkung der ultravioletten Strahlen scheinen unter den Versuchsbedingungen die durchdringenden Radiumstrahlen die Pilzbildung in Zuckerlösungen zu begünstigen.