

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XXXIX.

## Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

### I. Über die Einwirkung auf einige organische Säuren.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon<sup>1</sup> haben gezeigt, daß zweibasische Fettsäuren unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes zersetzt werden.

Auch geben die eben genannten Forscher eine Analyse der Zersetzungsprodukte, gemäß der zunächst Kohlendioxyd und einbasische Fettsäuren entstehen, welche letztere bei weiterer Bestrahlung gleichfalls zersetzt werden, und zwar in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe.

Im vorliegenden Falle dagegen kam es vor allem auf eine quantitative Feststellung des Bruchteiles der bestrahlten Säuren an, der unter den Versuchsbedingungen zersetzt wurde, sowie auf die Ermittlung der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Konzentration der bestrahlten wässerigen Lösung. Bekanntlich besteht ja eine recht weitgehende Analogie zwischen der chemischen Wirkung der durchdringenden Radiumstrahlung und der des ultravioletten Lichtes. Nun hatte ich mit der ersteren eine die Versuchsfehler übersteigende Einwirkung

<sup>1</sup> Comptes rend., 152, 262 (1911).

auf Oxalsäurelösungen unter meinen Versuchsbedingungen und mit den mir zur Verfügung stehenden Radiumpräparaten nicht wahrnehmen können.<sup>1</sup>

Um nun zu sehen, ob mehr Aussicht auf diesbezüglichen Erfolg, d. h. auf Erzielung einer nachweisbaren Einwirkung durch die durchdringende Radiumstrahlung, bei den anderen zweibasischen Fettsäuren war, wurden zunächst vergleichende Versuche angestellt über den Einfluß der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe auf diese letzteren Säuren einerseits und auf Oxalsäurelösungen andererseits.

Die verwendeten Säuren waren von Kahlbaum bezogen und wurden vor der Herstellung der betreffenden Lösungen aus Wasser umkristallisiert.<sup>2</sup> Es verbrauchten — die Gewichte sind auf den luftleeren Raum bezogen — mit Phenolphthalein als Indikator:

0·1491 g Oxalsäure . . . . .	43·94 $cm^3$	0·07538 norm. Barytlauge,
	berechnet 43·92 $cm^3$ ;	
0·3426 g Malonsäure . . . . .	76·50 $cm^3$	0·08600 norm. Barytlauge,
	berechnet 76·58 $cm^3$ ;	
0·2348 g Bernsteinsäure . . . . .	46·12 $cm^3$	0·08600 norm. Barytlauge,
	berechnet 46·26 $cm^3$ ;	
0·1932 g Bernsteinsäure . . . . .	37·96 $cm^3$	0·08600 norm. Barytlauge,
	berechnet 38·06 $cm^3$ ;	
0·2501 g Apfelsäure . . . . .	42·88 $cm^3$	0·08630 norm. Barytlauge,
	berechnet 43·24 $cm^3$ ; <sup>3</sup>	
0·2000 g Weinsäure . . . . .	35·45 $cm^3$	0·07538 norm. Barytlauge,
	berechnet 35·36 $cm^3$ .	

Die Versuchsanordnung und die benützte Quarzquecksilberlampe war die gleiche wie bei meinen Versuchen mit Ortho-nitrobenzaldehyd usw.,<sup>4</sup> es kann daher auf das dort Gesagte

<sup>1</sup> Diese Mitteilungen, Nr. XXII; Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1393 (1912).

<sup>2</sup> Das verwendete Wasser war dreimal destilliert, wie in Wiener Berichte, Bd. CXX, p. 1227 (1911), beschrieben.

<sup>3</sup> Die Säure enthielt noch etwas Feuchtigkeit.

<sup>4</sup> Diese Mitteilungen, Nr. XX; Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1329 (1912).

verwiesen werden. Von den Lösungen obiger Säuren wurden meist je  $5\text{ cm}^3$  mit  $0\cdot0860$ normaler Barytlaugé titriert — der Verbrauch an letzterer ist in den nachstehenden Tabellen unter  $a$  für die Zeit  $z = 0$  (in Minuten) angegeben, während  $A$  die Konzentration in Äquivalenten pro Liter,  $g$  die ursprünglich vorhandene Säuremenge in Gramm anzeigt — je zirka  $5\text{ cm}^3$  der Lösungen wurden mit der gleichen Pipette in die bereits beschriebenen<sup>1</sup> Quarztiegel gefüllt, letztere meist mit Quarzdeckeln bedeckt und nun bei einem Lampenabstand von  $8\text{ cm}$  durch bestimmte Zeit bestrahlt, worauf der gesamte Tiegelinhalt mit obiger Barytlaugé, die Oxalsäurelösungen überdies auch einmal mit  $0\cdot0995$ normaler Permanganatlösung titriert wurden. Den Verbrauch an Barytlaugé gibt das  $a$  für die betreffende Zeit  $z$ . Unter »Prozent Abnahme« ist die prozentische Abnahme des Barytverbrauches im Vergleiche zu dem vor der Bestrahlung gefundenen angeführt. Diese Zahl ist kleiner als der überhaupt zersetzte Bruchteil der bestrahlten zweibasischen Säuren in Prozenten, denn nach Daniel Berthelot und Henry Gaudechon<sup>2</sup> geben ja solche Säuren einbasische Fettsäuren. Die letzteren werden wohl nach den genannten Autoren bei weiterer Bestrahlung gleichfalls zersetzt, es ist aber, in Anbetracht des geringen Bruchteiles, der von der zweibasischen Säure zersetzt wird, wohl ausgeschlossen, daß diese Zersetzung eine vollständige ist, auch wurde bei direkter Bestrahlung der Lösung einer einbasischen Fettsäure — der Essigsäure — keine sehr viel größere Zersetzlichkeit als bei den zweibasischen Säuren gefunden.

In den Tabellen geben ferner  $r$  und  $l$  wieder an, ob der betreffende Tiegel rechts oder links stand; rechts befindet sich der rechte, links der stumpfe Winkel des Rohres der benützten Quarzlampe;<sup>3</sup>  $ta$  gibt die Temperatur vor Beginn,  $te$  die Temperatur nach Beendigung der Bestrahlung.

<sup>1</sup> Diese Mitteilungen, Nr. XX; Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1329 (1912).

<sup>2</sup> Comptes rend., 152, 262 (1911).

<sup>3</sup> Im rechtsstehenden Tiegel läßt sich eher eine etwas stärkere Wirkung beobachten.

Tabelle I.

Oxalsäure bestrahlt.  $A = 0.4972$ ,  $g = 0.1114$ ,  $ta = 18$ ,  $te = 53^\circ$ . In der Mitte zwischen den beiden Quarztiegeln mit je  $4.972 \text{ cm}^3$  Oxalsäurelösung befand sich ein kleinerer Quarztiegel, der mit  $5 \text{ cm}^3$  1:5 verdünnter Schwefelsäure gefüllt war.

z	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ r		$\text{H}_2\text{SO}_4$ m	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ l	Ent- sprechend $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Prozent Abnahme
	a	Prozent Abnahme	Verbrauch an $0.09954$ norm. $\text{KMnO}_4$			
0	28.75	—	—	24.8	28.71	—
189	28.38	1.18	—	24.5	28.36	1.2

Die Übereinstimmung der acidimetrisch und der oxydimetrisch bestimmten Abnahme beweist, daß, falls hier überhaupt Ameisensäure entsteht, ihre schließlich vorhandene Menge jedenfalls sehr gering ist, sonst müßte die auf ersterem Wege bestimmte Abnahme geringer sein als die auf letztere Art ermittelte, hier aber bleibt der Unterschied weit innerhalb der Versuchsfehlergrenze, während allerdings der Versuch der Tabelle II, obgleich unter den gleichen Bedingungen angestellt, ein diesbezüglich etwas anderes Resultat ergab. Die Zersetzung der Oxalsäure erfolgt primär, nicht sekundär durch etwa in der ultravioletten Strahlung entstandenes Wasserstoffsperoxyd. Denn von letzterem konnte die Bildung keiner irgend in Betracht kommenden größeren Menge konstatiert werden, da das angesäuerte Wasser bereits nach Zusatz des ersten Tropfens obiger Permanganatlösung stark rot gefärbt war (Tabelle II).

Tabelle II.

Oxalsäure bestrahlt.  $A = 0.4972$ ,  $g = 0.1114$ . In der Mitte zwischen den mit je  $4.972 \text{ cm}^3$  Oxalsäurelösung beschickten Quarzriegeln befand sich ein kleiner Quarzriegel, der mit  $5 \text{ cm}^3$  reinem Wasser gefüllt war.

$z$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ $r$		$\text{H}_2\text{O}$ $m$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ $l$		
	$a$	Prozent Abnahme	Verbrauch an $0.01$ norm. $\text{KMnO}_4$	Verbrauch an $0.09954$ -norm. $\text{KMnO}_4$	entsprechend $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Prozent Abnahme
0	28.75	—	—	24.8	28.71	—
180	28.38	1.18	$< 0.1$	24.4	28.24	1.6

Auch in reinem Wasser ist die Wasserstoffsperoxydbildung, wie man erkennt, zu vernachlässigen. Die Abnahme des Permanganatverbrauches ist im Gegensatz zu dem voranstehenden Versuch etwas größer als die des Barytverbrauches, was also auf Vorhandensein einer einbasischen Säure (Ameisensäure) deuten würde, doch überschreitet der Unterschied der beiderseits konstatierten Abnahmen kaum die möglichen Versuchsfehler.

Tabelle III.

Es werden je  $4.972 \text{ cm}^3$  Bernsteinsäure- und Oxalsäurelösungen bestrahlt.

$z$	Bernsteinsäure $A = 0.5214$ , $g = 0.1530$				Oxalsäure $A = 0.4972$ , $g = 0.1114$	
	$l$		$m$ kleinerer Quarzriegel		$r$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	30.14	—	30.14	—	28.75	—
180	29.72	1.39	29.71	1.43	28.50	0.87

Tabelle IV.

Es werden je  $4.972 \text{ cm}^3$  Malonsäure- und Oxalsäurelösungen bestrahlt.

$z$	Malonsäure $l$ $A = 0.5035, g = 0.1303$		Oxalsäure $r$ $A = 0.4972, g = 0.1114$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	29.11	—	28.75	—
150	28.55	1.92	—	—
180	—	—	28.34	1.43

Tabelle V.

Es werden je  $4.972 \text{ cm}^3$  Oxalsäure-, Malonsäure- und Bernsteinsäurelösungen bestrahlt.

$z$	Malonsäure $l$ $A = 0.5035, g = 0.1303$		Bernsteinsäure $m$ kleiner Tiegel $A = 0.5214, g = 0.1530$		Oxalsäure $r$ $A = 0.4972, g = 0.1114$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	29.11	—	30.14	—	28.75	—
360	27.73	4.74	28.93	4.01	27.63	3.90

Tabelle VI.

Es wurden je  $4.972 \text{ cm}^3$  Malonsäure- und Bernsteinsäurelösungen bestrahlt;  $ta = 16^\circ, te = 44^\circ$ .

$z$	Malonsäure $l$ $A = 0.9984, g = 0.2583$		Bernsteinsäure $r$ $A = 0.5214, g = 0.1530$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	57.73	—	30.14	—
180	56.75	1.70	29.70	1.46

Tabelle VII.

Es werden je  $4.972 \text{ cm}^3$  Bernsteinsäurelösung bestrahlt;  
 $A = 0.5214$ ,  $g = 0.1530$ .

$z$	$l$ Tiegel offen		$r$ Tiegel bedeckt wie bei den früheren Versuchen	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	30.14	—	30.14	—
180	29.54	1.99	29.63	1.69

Tabelle VIII.

Es werden je  $4.972 \text{ cm}^3$  Malonsäurelösung bestrahlt;  
 $A = 0.9984$ ,  $g = 0.2583$ .

$z$	Tiegel offen $l$		Tiegel bedeckt $r$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	57.73	—	57.73	—
180	57.0	1.26	56.58	1.99

Tabelle IX.

Es werden je  $5.009 \text{ cm}^3$  Apfelsäure- und Weinsäurelösungen bestrahlt. Die  $a$  geben hier und bei den folgenden Tabellen den Verbrauch an  $0.0863$ normaler Barytlaug für je  $5.009 \text{ cm}^3$  Lösung.

$z$	Apfelsäure $l$ $A = 0.9106$ , $g = 0.3056$		Weinsäure $r$ $A = 1.992$ , $g = 0.7487$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	52.84	—	115.64	—
150	51.90	1.78	114.32	1.14

Tabelle X.

Es werden je  $5\cdot009\text{ cm}^3$  Apfelsäure- und Weinsäurelösungen bestrahlt.

$z$	Weinsäure $l$ $A = 0\cdot9925, g = 0\cdot3729$		Apfelsäure $r$ $A = 0\cdot9116, g = 0\cdot3060$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	57·60	—	52·90	—
150	56·82	1·35	52·16	1·40

Tabelle XI.

Es werden je  $5\cdot009\text{ cm}^3$  Weinsäurelösung bestrahlt;  
 $A = 0\cdot9925, g = 0\cdot3729$ .

$z$	$l$ Quarztiegel		$m$ farbloses Glasfläschchen mit Glasplättchen bedeckt		$r$ Quarztiegel; zu den $5\text{ cm}^3$ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ -Lösung werden noch $5\text{ cm}^3$ Wasser gegeben, so daß $A = 0\cdot4963, g = 0\cdot3729$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	57·60	—	57·60	—	57·60	—
150	57·10	0·87	57·60	0	56·73	1·51

Tabelle XII.

Es werden je  $5\cdot009\text{ cm}^3$  Apfelsäure- und Weinsäurelösungen bestrahlt.

$z$	Apfelsäure $l$ $A = 0\cdot4589, g = 0\cdot1540$		Weinsäure $r$ $A = 0\cdot5000, g = 0\cdot1879$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	26·63	—	29·02	—
180	26·11	1·95	28·31	2·45

Tabelle XIII.

Es werden  $5 \cdot 009 \text{ cm}^3$  Apfelsäurelösung in einen und je ebensoviel Kubikzentimeter Weinsäurelösung in zwei Quarztiegel einfließen gelassen, zirka  $3 \text{ cm}^3$  Wasser hinzugefügt und die offenen Tiegel unter eine Vakuumblocke gestellt; nun wird durch 20 Stunden die Luft mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und dann erst je ein Tiegel mit der wieder auf etwa  $5 \text{ cm}^3$  eingedunsteten und weitgehend von gelöster Luft befreiten Weinsäure-, beziehungsweise Apfelsäurelösung, mit Quarzdeckeln bedeckt, bestrahlt. Der Inhalt des zweiten der mit Weinsäurelösung beschickten Tiegel wird titriert und  $a = 29 \cdot 06$  gefunden; es hatte sich somit keine Weinsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

$z$	Weinsäure $l$ $A = 0 \cdot 50, g = 0 \cdot 1882$		Apfelsäure $r$ $A = 0 \cdot 46, g = 0 \cdot 1543$	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
0	29·08	—	26·68	—
180	28·50	1·99	26·16	1·95

Tabelle XIV.

Es werden je  $5 \cdot 009 \text{ cm}^3$  Essigsäurelösung bestrahlt.  $A = 1 \cdot 004, g = 0 \cdot 3020, a = 58 \cdot 28$  (für  $z = 0$ ).

$z$	$l$ farbloses Glasfläschchen mit Glasplättchen bedeckt		$r$ Quarztiegel mit Quarzdeckel bedeckt, wie gewöhnlich	
	$a$	Prozent Abnahme	$a$	Prozent Abnahme
150	58·10	0·31	56·28	3·43

Aus den voranstehenden Tabellen erkennt man, daß die Werte bei den geringen Einwirkungen, um die es sich hier überhaupt handelt, ziemlich schlecht reproduzierbar sind. Bei sämtlichen hier untersuchten Säuren läßt sich eine Abnahme

des Alkaliverbrauches nach der Bestrahlung, mithin eine Zersetzung wahrnehmen. Doch handelt es sich hier nur um eine Wirkung so kurzwelligen Lichtes, wie es wohl noch von Quarz, nicht aber mehr von Glas durchgelassen wird. Denn im farblosen Glasfläschchen läßt sich bei der Weinsäurelösung überhaupt keine Änderung des Alkaliverbrauches nach der Bestrahlung beobachten, bei der Essigsäure wird allerdings eine Abnahme gefunden. Letztere übersteigt aber nur wenig die möglichen Versuchsfehler, zumal wenn man bedenkt, daß sich auch Spuren von Essigsäure aus dem mit einem Glasplättchen nur lose bedeckten Fläschchen während der 2½stündigen Versuchsdauer, wobei die Temperatur schließlich auf etwa 50° gestiegen war, verflüchtigt haben können. Jedenfalls war die im Glasfläschchen gefundene Abnahme elfmal kleiner als die im Quarztiegel beobachtete.<sup>1</sup>

Nachstehend findet sich eine Zusammenstellung der prozentischen Abnahme des Alkaliverbrauches, wie sie sich aus den obigen Tabellen ergibt.

	Prozent Abnahme							
	Oxalsäure		Malon- säure	Bern- stein- säure	Apfel- säure	Wein- säure	Essig- säure	
	Ba(OH)	KMnO <sub>4</sub>						
$A = 0.5$								
$z = 180$	1.18	1.2	1.92	1.46	1.95	2.45	—	
	1.18	1.6		1.99 <sup>2</sup>				1.95 <sup>3</sup>
	0.87			1.69				
	1.43			1.39				1.43
Mittel . . .	1.17	1.4	1.92	1.59	1.95	2.22	—	
$z = 360$	3.90		4.74	4.01				

<sup>1</sup> Daniel Berthelot und Henry Gaudechon finden, daß reine Essigsäure durch das beginnende Ultraviolett noch nicht angegriffen wird, sondern erst im mittleren und äußersten Ultraviolett und daß sich wässrige Lösungen wie die reine Substanz verhalten. Comptes rend., 156, 68.

<sup>2</sup> Es wurde der offene Tiegel bestrahlt.

<sup>3</sup> Die Lösungen waren ausgepumpt.

	Prozent Abnahme						
	Oxalsäure		Malon- säure	Bern- stein- säure	Apfel- säure	Wein- säure	Essig- säure
	Ba(OH)	K Mn O <sub>4</sub>					
$A = 1$							
$z = 150$					1·78 1·40	1·35 0·87	3·43
Mittel . . .					1·59	1·11	3·43
$z = 180$			1·70 1·99 1·26 <sup>1</sup>				
Mittel . . .			1·65				
$A = 2$							
$z = 150$						1·14	

Von den untersuchten Säuren überhaupt zeigt somit die Essigsäure die stärkste Abnahme, von den zweibasischen ohne alkoholische Hydroxylgruppe dagegen die Malonsäure, während bei der Oxalsäure die Abnahme am geringsten ist. Doch ist der Unterschied nur gering und übersteigt kaum die möglichen Versuchsfehler. Jedenfalls ist die Zersetzlichkeit der Malonsäure keineswegs um soviel größer als die der Bernsteinsäure, wie man dies vielleicht nach der im allgemeinen größeren Unbeständigkeit der ersteren infolge des Vorhandenseins von zwei negativen Gruppen am gleichen Kohlenstoffatom hätte erwarten können. Der Eintritt von alkoholischen Hydroxylgruppen ins Molekül scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit etwas zu erhöhen. Die letztere wächst langsamer als die Konzentration, wie man dies am Sinken der prozentischen Abnahme mit steigenden Werten des  $A$  erkennt, wird letzterer z. B. bei der Weinsäure auf das Vierfache erhöht, so sinkt erstere auf

<sup>1</sup> Es wurde der offene Tiegel bestrahlt.

etwa die Hälfte. Bei der Malonsäure wird dagegen diese Abweichung von der Proportionalität zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Konzentration entschieden kleiner gefunden und überhaupt ist diese hier beobachtete Abweichung beträchtlich geringer als die bei anderen Reaktionen im ultravioletten Lichte ermittelte, etwa bei der Zersetzung der Jodide — worauf später zurückgekommen werden soll — oder der Oxydation der Aldehyde. Es hängt dies wohl auch damit zusammen, daß der Luftsauerstoff bei der Reaktion, um die es sich hier handelt, nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Letzteres geht daraus hervor, daß durch Auspumpen der Lösungen, wie die Versuche der Tabelle XIII zeigen, die Zersetzungsgeschwindigkeit kaum oder jedenfalls nur sehr wenig herabgesetzt werden kann.

Auffüllen der Lösung im Quarztiegel mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen erhöht, wie der Versuch der Tabelle XI erkennen läßt, obwohl die Größe der freien Oberfläche die gleiche geblieben ist, die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr beträchtlich, wohl infolge der durch die Vergrößerung des Volumens und der bestrahlten Fläche erhöhten Absorption der wirksamen Strahlen. Doch wird die doppelte Höhe des Wertes, der im halb so großen Volumen einer Lösung von gleicher Konzentration mit der so verdünnten gefunden wird, nicht erreicht.

Verdoppelung der Bestrahlungszeit (von 3 auf 6 Stunden) erhöht die beobachtete Abnahme des Alkaliverbrauches um mehr als das Doppelte (etwa auf den  $2\frac{1}{2}$ fachen Wert). Es dürfte dies wohl teilweise durch die bei der längeren Versuchsdauer höhere mittlere Reaktionstemperatur bedingt sein.

Bei den früher beobachteten Reaktionen, bei denen der gelöste Sauerstoff eine beträchtliche Rolle spielt, konnte dagegen eine solche Zunahme nicht gefunden werden. Dort wird jedenfalls die durch die Temperaturerhöhung etwa bedingte Beschleunigung<sup>1</sup> wieder wettgemacht von der durch das Fort-

---

<sup>1</sup> Die später mitzuteilenden Versuche mit Jodidlösungen, bei denen auch mit auf höhere Temperaturen vorgewärmten Lösungen gearbeitet wurde, lehren allerdings in Übereinstimmung mit dem Befunde von W. H. Ross, daß die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung jedenfalls nur sehr gering sein kann.

schreiten der Reaktion verursachten Verminderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff und der dadurch bewirkten Verzögerung der Reaktion.

## II. Über die Einwirkung auf Gärungsamylalkohol.

Es war interessant, die Frage zu beantworten, ob durch ultraviolettes Licht das Drehungsvermögen optisch aktiver Verbindungen, etwa durch Racemisierung, eine Veränderung erfahre.

Um darüber Aufschuß zu bekommen, wurden zunächst 100  $cm^3$  Kahlbaum'scher »Amylalkohol frei von Pyridin« in einem offenen, etwa 250  $cm^3$  fassenden Quarzkolben mit zirka 20  $cm$  langem Hals in einem Abstände von 8  $cm$  — gemessen von der Lampenrohrmitte bis zur Kolbenmitte — durch eine Stunde mit der Quarzquecksilberlampe bestrahlt. Dabei stieg die Temperatur von 17° bis auf 46°. Das spezifische Gewicht erfuhr eine kleine Zunahme: Vor der Bestrahlung wurde

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.80656,$$

nachher

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.80666$$

gefunden. Für absoluten Äthylalkohol würde diese Zunahme der Dichte durch Aufnahme von 0.03 Gewichtsprozenten Wasser bewirkt werden können; wenn wir nun für das spezifische Gewicht des verwendeten Amylalkohols in erster Annäherung den gleichen Einfluß des Wassergehaltes annehmen, so könnte die beobachtete Zunahme der Dichte durch Aufnahme von etwa 20  $mg$  Wasser durch die bestrahlten 80  $g$  Amylalkohol während der einstündigen Versuchsdauer erklärt werden.

Das Drehungsvermögen wurde vor und nach der Bestrahlung im Vierdezimeterrohr eines Laurent'schen Halbschattenapparates gemessen.

Die in der nachstehenden Tabelle, wo das Ergebnis dieser Messungen wiedergegeben wird, angeführten Zahlen sind die Mittelwerte aus je 5 bis 15 Ablesungen.

Tabelle XV.

Amylalkohol nicht bestrahlt	Wasser	Differenz gegen Wasser ( <i>aD</i> )	Mittel <i>aD</i>	Tem- pera- tur	
— 12° 49 ± 1'	$\left. \begin{array}{l} -9^\circ 14 \pm 2' \\ 170^\circ 50 \pm 1' \end{array} \right\}$	—3° 35 ± 3'	—3° 33'	17°	
167° 18 ± 1'		—3° 32 ± 2'			
Amylalkohol 1 Stunde bestrahlt		—3° 41 ± 5'	—3° 42'		20°
— 12° 55 ± 3'		—3° 43 ± 4'			
167° 7 ± 3'					

Da demnach der Unterschied der für das Drehungsvermögen des bestrahlten und des nichtbestrahlten Amylalkohols gefundenen Werte kaum die möglichen Versuchsfehler überstieg, wurde ein neuer Versuch mit beträchtlich längerer Bestrahlungszeit angestellt. Da außerdem in dem käuflichen Amylalkohol der ja gleichfalls im Fuselöl vorkommende Isobutylalkohol anwesend sein und durch dessen teilweise Verflüchtigung während der Bestrahlung eine Zunahme des Drehungsvermögens vorgetäuscht werden konnte, so wurde für diesen neuen Versuch der benützte Amylalkohol einer fraktionierten Destillation unterworfen und nur die mittlere zwischen 128° und 130° übergehende Fraktion verwendet. Von letzterer wurden nun 99·475 g in den erwähnten Quarzkolben gefüllt und dieser mit einem einfach durchbohrten Korkstopfen lose verschlossen — lose deshalb, weil der sehr dünne Kolbenhals ein stärkeres Anziehen nicht zuließ, mit einem Korkstopfen aber, weil ein Stopfen aus Kautschuk bei dessen außerordentlich großer Empfindlichkeit gegen Ozon durch dieses in der ultravioletten Strahlung gebildete Gas hätte angegriffen werden können. Durch die Durchbohrung des Korkstopfens ging ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, das mit einem Chlorcalciumöhre verbunden war. Dadurch hoffte ich, die Wasseraufnahme aus der Umgebung während der längeren Versuchsdauer beschränken zu können. Der Quarzkolben wurde nun in der früher besprochenen Weise durch 3 Stunden und

20 Minuten bestrahlt. Dabei stieg die Temperatur von 20° auf 56°. Das Gewicht des Kolbeninhaltes wurde nach der Bestrahlung zu 99·508 g bestimmt, es hatte also, wohl durch Feuchtheitsaufnahme aus der Luft, die bei dem losen Verschluß noch eindringen konnte, das Gewicht um 33 mg zugenommen. Das spezifische Gewicht, das vor der Bestrahlung zu

$$d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0\cdot80651$$

gefunden worden war, betrug nachher

$$d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0\cdot80676.$$

Richardson und Fortey<sup>1</sup> geben an, daß Amylalkohol durch den Luftsauerstoff langsam zur entsprechenden Valeriansäure oxydiert werde. Auch ich konnte Säurebildung unter meinen Versuchsbedingungen konstatieren: Eine Emulsion aus 25 cm<sup>3</sup> Wasser und dem gleichen Volumen nicht bestrahlten Amylalkohols verbrauchte mit Phenolphthalein als Indikator 0·20 cm<sup>3</sup> 0·0863 normaler Barytlauge bis zur deutlichen Rötung, während für den gleichen Versuch mit bestrahltem Amylalkohol 1·20 cm<sup>3</sup> obiger Lauge erforderlich waren.<sup>2</sup>

Würde dieser Mehrverbrauch an Lauge bloß durch Bildung von Isovaleriansäure, beziehungsweise Methyläthyllessigsäure bedingt sein, so wären in den 100 g Amylalkohol zirka 0·01 g dieser Säuren entstanden; da nun das spezifische Gewicht der letzteren sich von dem des Amylalkohols nur um etwa 0·1 unterscheidet, könnte durch diese Säurebildung das spezifische Gewicht des bestrahlten Alkohols nur um eine Einheit der fünften Dezimalstelle erhöht werden, dieser Einfluß ist also zu vernachlässigen. Die beobachtete Dichtenzunahme würde bei absolutem Äthylalkohol durch Aufnahme von 0·08 Gewichtsprozenten Wasser hervorgerufen werden können. Dies würde

<sup>1</sup> Journ. of the Chemical Society of London 69, 1349 (1896).

<sup>2</sup> Daß die bei der Bestrahlung von Alkoholen mit ultraviolettem Licht entstehenden Gase aus Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff bestehen, haben D. Berthelot und H. Gaudechon nachgewiesen. Comptes rend., 151, 478, 1349.

unter der früher gemachten Annahme einer Aufnahme von 80 mg Wasser durch die bestrahlten 100 g Amylalkohol entsprechen, während nur eine Gewichtszunahme von 33 mg gefunden worden war. Doch ist, wie erwähnt, die obige Annahme ja nur in erster Annäherung richtig, auch kann sich Alkohol verflüchtigt haben, so daß tatsächlich mehr Wasser aufgenommen wurde, man wird aber wohl auch annehmen müssen, daß aus dem Amylalkohol selbst unter dem Einflusse der ultravioletten Bestrahlung Wasser entstanden ist. Wenigstens konnte eine derartige Wasserbildung aus Äthylalkohol unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung nachgewiesen werden.<sup>1</sup>

Das Drehungsvermögen der verwendeten Fraktion wurde, wie früher beschrieben, vor und nach der Bestrahlung bestimmt, in beiden Fällen auch der Nullpunkt des Apparates mit Wasserfüllung neu ermittelt und, da er sich etwas verschoben hatte, wurde überdies noch ein zweitesmal das Drehungsvermögen eines Teiles der nichtbestrahlten Fraktion gemessen. Alle Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt. Die nachstehende Tabelle gibt diese Messungen wieder.

Tabelle XVI.

Amylalkohol 128°—130° nicht bestrahlt	Wasser	Differenz gegen Wasser	Mittel
— 12° 34 ± 2'	— 9° 14 ± 1'	—3° 20 ± 3'	} —3° 27'
167° 20 ± 3'	170° 43 ± 3'	—3° 23 ± 6'	
— 12° 41 ± 2'	}	—3° 32 ± 4'	
167° 17 ± 2'		—3° 31 ± 3'	
Amylalkohol 128°—130° 3 1/3 Stunden be- strahlt	— 9° 9 ± 2'	}	} —3° 27'
	170° 48 ± 1'		
— 12° 39 ± 2'	}	—3° 30 ± 4'	} —3° 27'
167° 24 ± 2'		—3° 24 ± 3'	

<sup>1</sup> Vgl. A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung; Nr. 7. Wiener Berichte, Bd. CXXII (1913) (im Drucke).

Es war somit das Drehungsvermögen selbst nach einer  $3\frac{1}{3}$  stündigen Bestrahlung unverändert geblieben.<sup>1</sup> Eine Racemisierung unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes findet hier also jedenfalls nicht statt.

### III. Über die Einwirkung auf Jodide.

Gelegentlich des Studiums der Frage, ob sich bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf verschiedene Jodide Unterschiede erkennen ließen, erschien es mir wünschenswert, auch diesbezüglich einige Versuche mit ultraviolettem Lichte anzustellen. Dabei wurden auch gleichzeitig die Salz- und die Wasserstoffionen-Konzentrationen variiert, um Aufschluß zu bekommen über die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von den letzteren. Ferner wurden noch Versuche über den Einfluß der Menge des gelösten Luftsauerstoffes, der Reaktionstemperatur und im voraus zugesetzter Thiosulfatmengen angestellt.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Versuchen über die Einwirkung auf organische Säuren, nur daß die Quarztiegel mit je  $10\text{ cm}^3$  der betreffenden Jodidlösung beschickt wurden. Die Lösungen der Jodide wurden vor ihrer ersten Verwendung durch etwa 5 Minuten mit der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, um von der durch die verschiedene Korngröße des aufgelösten Jodids bedingten Verschiedenheit in der Menge des gelösten Luftsauerstoffes einigermaßen unabhängig zu sein.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Da das Drehungsvermögen des optisch-aktiven Amylalkohols nach Marckwald [Berichte der Deutschen Chem. Ges. 34, 480 (1901)]

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -5 \cdot 90^\circ$$

beträgt, für obige Fraktion aber im Vierdezimeterrohre  $\alpha = 3 \cdot 45^\circ$ , also

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 1 \cdot 06^\circ \quad (d_{20^\circ} = 0 \cdot 81)$$

gefunden wurde, so waren darin somit  $18\frac{0}{10}$  an optisch aktivem Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol) enthalten.

<sup>2</sup> Das verwendete Wasser war dreimal destilliert, wie in Wiener Berichte, Bd. CXX, p. 1227 (1911) beschrieben. Da beim Verdünnen, Säurezusatz usw. die Lösungen wieder geschüttelt wurden, waren sie jedenfalls lufthaltig, so daß auf das Auspumpen kein größeres Gewicht zu legen ist.

Während der Bestrahlung, die wieder bei 8 *cm* Lampenabstand erfolgte, waren die Quarztiegel mit Quarzdeckeln bedeckt.

In den nachstehenden Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie früher. Unter *Th* sind die Kubikzentimeter 0·00410 normaler Thiosulfatlösung angegeben, die zur Entfärbung der bestrahlten 10 *cm*<sup>3</sup> Jodidlösung verbraucht wurden.

Tabelle XVII.

Neutrale 0·2 normale JK-Lösung.

<i>z</i>	<i>Th l</i>	<i>Th r</i>
150	0·32	0·30

Tabelle XVIII.

Neutrale JK-Lösungen, die 24 Stunden unter Vakuum standen.

<i>z</i>	<i>Th</i> 0·3 norm. JK <i>r</i>	<i>Th</i> 0·15 norm. JK <i>l</i>
150	0·30 <sup>1</sup>	0·25 <sup>1</sup>

Tabelle XIX.

0·1 normale JK-Lösung, die an HCl  $\frac{1}{160}$  normal ist.

<i>z</i>	<i>Th</i>	<i>Th</i>
15	0·70 <i>r</i>	0·70 <i>l</i>
15	0·55 <i>l</i>	0·60 <i>r</i>
15	0·20 <i>r</i>	0·18 <i>l</i>

Tabelle XX.

Die Lösung, wie bei Tabelle XIX, wird im Vakuum auf die Hälfte eingedunstet, daher 0·2 normales JK, 0·0125 normales HCl.

<i>z</i>	<i>Th</i>	<i>Th</i>
17	0·30 <i>r</i>	0·30 <i>l</i>
15	0·40 <i>l</i>	0·40 <i>r</i>
30	0·27 <i>r</i>	0·23 <i>l</i>

<sup>1</sup> Nach der Titration wurde mit je 1 *cm*<sup>3</sup> 0·125 normaler HCl angesäuert, nach 15 Minuten betrug entsprechend der Jodidersetzung im zerstreuten Tageslicht der weitere Thiosulfatverbrauch 0·02 *cm*<sup>3</sup>.



## Tabelle XXVI.

Lösung wie bei Tabelle XXIV.

<i>z</i>	<i>Th</i>	<i>Th</i>
60	—	2·55 <i>r</i>
75 (15)	3·40 <i>l</i>	0·52 <i>r</i>

## Tabelle XXVII.

Lösung wie bei Tabelle XXIV.

<i>z</i>	<i>Th</i> (1·00 <i>cm</i> <sup>3</sup> <i>Th</i> vorher zugesetzt)	<i>Th</i>
15	0·20 (zusammen also 1·20) <i>l</i>	1·10 <i>r</i>
15	0·70 <i>r</i>	0·86 <i>l</i>
15	0·42 <i>l</i>	0·42 <i>r</i>

## Tabelle XXVIII.

Lösung wie bei Tabelle XXIV.

<i>z</i>	<i>Th</i> (1·00 <i>cm</i> <sup>3</sup> <i>Th</i> vorher zugesetzt)	<i>Th</i>
30	0·75 (zusammen also 1·75) <i>l</i>	1·85 <i>r</i>
15	0·42 <i>r</i>	0·60 <i>l</i>

## Tabelle XXIX.

0·2 normale, neutrale Lösungen.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (JNa)
68	0·32 <i>l</i>	0·30 <i>r</i>

## Tabelle XXX.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl  $\frac{1}{160}$  normal sind.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (JNa)
60	2·20 <i>l</i>	0·30 <i>r</i>

## Tabelle XXXI.

Je 10 *cm*<sup>3</sup> der Lösungen wie bei Tabelle XXX werden in den Quarztiegeln durch 18 Stunden unter der Vakuumglocke auf je zirka 6 *cm*<sup>3</sup> eingedunstet, so daß sie schließlich 0·17 normal an Jodid, 0·01 normal an HCl sind.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Durch Titration wurde festgestellt, daß während der 18 Stunden im Vakuum kein Verlust an HCl, beziehungsweise HJ eingetreten ist.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (JNa)
15	0·30 <i>l</i>	0·22 <i>r</i>
15	0·40 <i>r</i>	0·40 <i>l</i>
15	0·25 <i>l</i>	0·25 <i>r</i>
15	0·20 <i>r</i> <sup>1</sup>	0·15 <i>l</i> <sup>1</sup>

Tabelle XXXII.

Je 10  $cm^3$  der Lösungen, wie bei Tabelle XXX, werden in den Tiegeln auf je 16  $cm^3$  mit Wasser aufgefüllt und im Vakuum auf je 13  $cm^3$  eingedunstet, sie sind somit an Jodid etwa  $\frac{1}{13}$ , an HCl etwa  $\frac{1}{210}$  normal.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (JNa)
15	0·33 <i>r</i>	0·28
15	0·44 <i>l</i>	0·38
15	0·12 <i>r</i> <sup>2</sup>	0·10 <sup>2</sup>

Tabelle XXXIII.

0·1 normale Lösungen von JK und  $J_2Mg$ ; erstere ist neutral, letztere an OH etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  normal.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> ( $J_2Mg$ )
150	0·26 <i>r</i>	0·10 <i>l</i>

Tabelle XXXIV.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl  $\frac{1}{160}$  normal sind.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> ( $J_2Mg$ )
15	0·82 <i>r</i>	0·80
15	0·55 <i>l</i>	0·55
15	0·05 <sup>2</sup>	0·05 <sup>2</sup>

Frische Lösungen, Tiegel vertauscht.

15	0·90 <i>r</i>	0·80 <i>l</i>
15	0·40 <i>l</i>	0·40 <i>r</i>

<sup>1</sup> Die Lösungen waren leicht getrübt.

<sup>2</sup> Trüb.

Tabelle XXXV.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl  $1/_{40}$  normal sind.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (J <sub>2</sub> Mg)
15	0·92 <i>l</i>	1·00 <i>r</i>
15	0·60 <i>r</i>	0·60 <i>l</i>
15	0·10 <i>l</i> <sup>1</sup>	0·03 <i>r</i> <sup>1</sup>
Summe.... 45	0·62	1·63

Tabelle XXXVI.

Lösungen wie bei Tabelle XXXIV.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (J <sub>2</sub> Mg)
45	1·84 <i>l</i>	1·76 <i>r</i>
15	0·13 <i>r</i> <sup>1</sup>	0·06 <i>l</i> <sup>1</sup>

Tabelle XXXVII.

Je 10 *cm*<sup>3</sup> der an Jodid  $1/_{10}$ , an HCl  $1/_{160}$  normalen Lösungen werden in den Quarztiegeln auf je 14 *cm*<sup>3</sup> aufgefüllt und über Nacht im Vakuum gelassen. Die Lösungen sind nunmehr auf zirka 12·5 *cm*<sup>3</sup> eingedunstet, daher an Jodid 0·08-, an HCl 0·005 normal.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (J <sub>2</sub> Mg)
15	0·40 <i>l</i>	0·35 <i>r</i>
15	0·35 <i>r</i>	0·35 <i>l</i>
15	0·15 <i>l</i> <sup>1</sup>	0·16 <i>r</i> <sup>1</sup>

Tabelle XXXVIII.

Lösungen genau wie bei Tabelle XXXVII, aber vor der Bestrahlung auf 30° erwärmt.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (J <sub>2</sub> Mg)
15	0·48 <i>l</i>	0·46 <i>r</i>
16	0·40 <i>r</i>	0·40 <i>l</i>
15	0·10 <i>l</i> <sup>1</sup>	0·10 <i>r</i> <sup>1</sup>

Durch die JK-Lösung wird durch 15 Minuten ein kräftiger Luftstrom geleitet, dabei gehen 2 *cm*<sup>3</sup> verloren. Die Zeitdifferenz zwischen den beiden Bestrahlungen beträgt 30 Minuten.

<sup>1</sup> Trüb.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (J <sub>2</sub> Mg)
15	0·46 (0·55) <sup>1</sup> <i>l</i>	0·23 <i>r</i>

Durch die MgJ<sub>2</sub>-Lösung wird durch 15 Minuten ein kräftiger Luftstrom geleitet, dabei geht etwa die Hälfte verloren.

15	0·30 (0·36) <sup>1</sup>	0·30 (0·60) <sup>1</sup>
15	0·14 (0·17) <sup>1</sup>	0·15 (0·30) <sup>1</sup>

Tabelle XXXIX.

Die 0·1 normalen Jodid-, 0·025 normalen HCl-Lösungen standen 24 Stunden im Vakuum, danach 26 Stunden bei gewöhnlichem Druck.

<i>z</i>	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> (J <sub>2</sub> Mg)
15	0·82 <i>l</i>	0·82 <i>r</i>
15	0·70 <i>r</i>	0·66 <i>l</i>
15	—	0·22 <i>r</i> <sup>2</sup>

Tabelle XL.

Neutrale, 0·1 normale Lösungen von JK und J<sub>2</sub>Sr.

<i>z</i>	<i>Th</i> (J <sub>2</sub> Sr)	<i>Th</i> (JK)
0	0·03	—
15	0·16	0·05
150	0·40	0·30

Tabelle XLI.

Neutrale, 0·1 normale Lösungen von BaJ<sub>2</sub> und SrJ<sub>2</sub>.

<i>z</i>	<i>Th</i> (SrJ <sub>2</sub> )	<i>Th</i> (BaJ <sub>2</sub> )
0	0·03	—
15	0·20	0·20
15	0·03	0·03
15	0·04	0·04
150	0·50	0·57

<sup>1</sup> Auf das ursprüngliche Volumen umgerechnet.

<sup>2</sup> Trüb.

Tabelle XLII.

Neutrale, normale Lösungen von  $\text{BaJ}_2$  und  $\text{SrJ}_2$ ; von ersterer verbrauchen  $10 \text{ cm}^3$  vor der Bestrahlung  $0.05 \text{ cm}^3 \text{ Th}$ , von letzterer  $0.26 \text{ cm}^3$ .

$z$	$\text{Th} (\text{SrJ}_2)$	$\text{Th} (\text{BaJ}_2)$
15	0.43 (0.17)	0.51 (0.46)
15 <sup>1</sup>	0.28	0.39
17	0.28	0.38
15	0.20	0.30
30	0.20	0.25
15	0.20	0.15

Tabelle XLIII.

0.1 normale Jodidlösungen, die an  $\text{HCl } 1/40$  normal sind.

$z$	$\text{Th} (\text{SrJ}_2)$	$\text{Th} (\text{BaJ}_2)$
15	0.80	1.02
15	0.67	0.77
30	0.35 <sup>2</sup>	0.12 <sup>2</sup>

Tabelle XLIV.

0.1 normale  $\text{SrJ}_2$ -Lösung, die an  $\text{HCl } 1/40$  normal ist.

$z$	$\text{Th}$	$\text{Th}$
15	0.92 <i>r</i>	0.80 <i>l</i>
15	0.70 <i>l</i>	0.72 <i>r</i>
15	0.35 <i>r</i>	0.25 <i>l</i>

Tabelle XLV.

0.1 normale  $\text{SrJ}_2$ -Lösung, die an  $\text{HCl } 1/160$  normal ist.

$z$	$\text{Th}$	$\text{Th}$
15	1.00 <i>r</i>	1.03 <i>l</i>
15	0.80 <i>l</i>	0.75 <i>r</i>
15	0.30 <i>l</i>	—

21 Stunden im Dunkeln,  
8 Stunden im zerstreuten Tageslichte — 0.10

<sup>1</sup> Zwischen der vorangegangenen und dieser Bestrahlung waren die mit  $\text{Th}$  entfärbten Lösungen durch 17 Stunden im Dunkeln gestanden, Gelbfärbung war nicht eingetreten.

<sup>2</sup> Nach 2 Minuten im zerstreuten Tageslichte.

Tabelle XLVI.

0·1 normale Jodidlösungen, die an  $\text{HCl } \frac{1}{800}$  normal sind.

$z$	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> ( $\text{J}_2\text{Sr}$ )
15	0·55 <i>r</i>	1·12 <i>l</i> +0·16 <sup>1</sup>
15	0·40 <i>l</i>	0·60 <i>r</i> +0·15 <sup>1</sup>
15	0·15 <i>r</i>	0·40 +0·15 <sup>1</sup>
15	0·10	0·10 0·10 <sup>1</sup>

Tabelle XLVII.

0·1 normale Jodidlösung, die an  $\text{HCl } \frac{1}{800}$  normal sind.

$z$	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> ( $\text{BaJ}_2$ )
15	0·60	0·60
15	0·38	0·42
18	0·08	0·12

Tabelle XLVIII.

0·1 normale Jodidlösungen, die an  $\text{HCl } \frac{1}{160}$  normal sind.

$z$	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> ( $\text{BaJ}_2$ )
15	0·73 <i>l</i>	0·80 <i>r</i>
15	0·50 <i>r</i>	0·65 <i>l</i>
15	0·23 <i>l</i>	0·31 <i>r</i>

Tabelle XLIX.

0·1 normale  $\text{BaJ}_2$ -Lösung.

$z$	<i>Th</i> ( $\frac{1}{40}$ norm. HCl)	<i>Th</i> ( $\frac{1}{80}$ norm. HCl)
15	0·95	0·99
15	0·80	0·75
15	0·45	0·37

Tabelle L.

0·1 normale Jodidlösungen, die an  $\text{HCl } \frac{1}{40}$  normal sind.

$z$	<i>Th</i> (JK)	<i>Th</i> ( $\text{BaJ}_2$ )
15	0·83 <i>l</i>	0·98
15	0·61 <i>r</i>	0·75
15	0·26 <i>r</i>	0·30

<sup>1</sup> Nach 2 Minuten im zerstreuten Tageslichte.

Tabelle LI.

0·1 normale Jodidlösung, die an  $\text{HCl } 1/20$  normal sind.

$z$	<i>Th</i> ( $\text{SrJ}_2$ )	<i>Th</i> ( $\text{BaJ}_2$ )
15	0·83 <i>r</i>	1·02 <i>l</i>
15	0·69 <i>l</i>	0·77 <i>r</i>
15	0·40 <i>r</i>	0·40 <i>l</i>

Tabelle LII.

0·3 normale JK-Lösung, die in  $\text{HCl } 1/20$  normal ist.

$z$	<i>Th</i> (kleiner Quarztiegel)
15	1·32
15	1·00
15	0·56

Tabelle LIII.

0·3 normale JK-Lösung, die an  $\text{HCl } 1/40$  normal ist.

$z$	<i>Th</i>	<i>Th</i>
15	1·30 <i>r</i>	1·17 <i>l</i>
15	0·95 <i>r</i>	0·91 <i>l</i>
15	0·62 <i>l</i>	0·60 <i>r</i>
15	0·25	—

Tabelle LIV.

0·3 normale JK-Lösung, die an  $\text{HCl } 1/160$  normal ist.

$z$	<i>Th</i>	<i>Th</i>
15	1·18 <i>r</i>	1·10 <i>l</i>
15	0·75 <i>l</i>	0·82 <i>r</i>
15	—	0·45 <i>r</i>

Tabelle LV.

Neue neutrale  $\text{SrJ}_2$ -Lösung aus frisch umkrystallisiertem  $\text{SrJ}_2$ .

$z$	<i>Th</i> (0·64 norm. $\text{SrJ}_2$ )	<i>Th</i> (0·064 norm. $\text{SrJ}_2$ )
178	1·31	0·32

Die Lösungen werden an  $\text{HCl } \frac{1}{160}$  normal gemacht.

Minuten nach dem Ansäuern im zerstreuten Tageslichte	<i>Th</i> (0·64 norm.)	<i>Th</i> (0·064 norm.)
6	+5·80	+0·95
20	+0·80	+1·40
1110	+9·0	+1·32

Die Lösungen werden an  $\text{HCl } \frac{1}{30}$  normal gemacht.

1320	+2·65	+0·03
------	-------	-------

Die Lösungen werden an  $\text{HCl } \frac{1}{18}$  normal gemacht.

1440	0	0·10
------	---	------

Tabelle LVI.

Neutrale JK-Lösung.

<i>z</i>	<i>Th</i> (0·64 norm.)	<i>Th</i> (0·064 norm.)
120	0·48	0·30

Die Lösungen werden an  $\text{HCl } \frac{1}{160}$  normal gemacht.

Minuten nach dem Ansäuern im zerstreuten Tageslichte	<i>Th</i> (0·64 norm.)	<i>Th</i> (0·064 norm.)
18	+0·08	—
42	+0·03	—
1320	+0·10	+0·03

Aus der Betrachtung der voranstehenden Tabellen erkennt man, daß die schwach angesäuerten Jodide von Natrium, Kalium, Magnesium und Barium keine die Versuchsfehler übersteigenden Unterschiede<sup>1</sup> in bezug auf ihre Zersetzlichkeit unter den Versuchsbedingungen zeigen: Für  $10 \text{ cm}^3$  0·1 normale Jodidlösungen, die an Chlorwasserstoff  $\frac{1}{160}$  normal sind, werden nach den ersten 15 Minuten Bestrahlungszeit etwa  $0·8 \text{ cm}^3$  einer zirka  $\frac{1}{250}$  normalen Thiosulfatlösung verbraucht. Bei den neutralen Lösungen wird im allgemeinen die Zersetzlichkeit bei den Jodiden von Kalium und Natrium kleiner gefunden als die

<sup>1</sup> Auch der trotz überall gleichen Arbeitsweise wohl nicht überall gleiche Gehalt an gelöstem Luftsauerstoff kann Unterschiede vortäuschen.

der Jodide von Barium und Strontium;<sup>1</sup> auch scheint hier die Salzkonzentration eine Rolle zu spielen. Die Versuche mit Strontiumjodid sind aber zweifellos etwas entstellt durch die nach der Bestrahlung neutraler oder schwach saurer ( $1/800$  normal an HCl) Strontiumjodidlösungen nach dem Ansäuern beim Stehen im zerstreuten Tageslichte hier sehr stark hervortretende »Nachgelbung«, eine Erscheinung, die, wie ein Vergleich des Versuches der Tabelle LVI mit dem der Tabelle LV zeigt, beim Jodkalium fast ganz zurücktritt.

Dieser Umstand dürfte wohl auch zum Teile den abweichenden Einfluß erklären, den der Zusatz steigender Säuremengen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Strontiumjodids einerseits und der übrigen untersuchten Jodide andererseits ausübt. Ordnet man nämlich den nach den ersten 15 Minuten Bestrahlungszeit gefundenen Thiosulfatverbrauch nach steigendem Chlorwasserstoffgehalt der betreffenden Versuche, so erhält man:

Tabelle LVII.

		Normalität an HCl .				
		0·00125	0·00625	0·025	0·05	
KJ	0·3 n.	Mittelwerte . . . .	—	1·09	1·24	1·32
		Äußerste Werte.	—	0·98—1·20	1·17—1·30	—
	0·1 n.	Mittelwerte . . . .	0·60	0·77	0·92	—
		Äußerste Werte.	—	0·70—0·90	—	—
MgJ <sub>2</sub>	0·1 normal	Mittelwerte . .	—	0·80	1·00	—
BaJ <sub>2</sub>	0·1 n.	Mittelwerte . . . .	0·60	0·80	0·98	1·02
		Äußerste Werte.	—	—	0·95—1·02	—
SrJ <sub>2</sub>	0·1 n.	Mittelwerte . . . .	1·12	1·02	0·84	0·83
		Äußerste Werte.	—	1·00—1·03	0·80—0·92	—

<sup>1</sup> Auf die Unterschiede bei den »neutralen«, namentlich den konzentrierteren Lösungen ist aber kein allzu großes Gewicht zu legen, weil es nicht sicher war, ob die Lösungen der verschiedenen Jodide auch wirklich alle vollkommen gleich »neutral« waren, d. h., daß etwa alle die gleiche Wasserstoffionenkonzentration besaßen. Da dieser Fehler bei den konzentrierteren

Während man also bei den übrigen Jodiden ein wenn auch schwaches, die Versuchsfehler kaum übersteigendes Ansteigen der Mittelwerte mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration beobachtet, ist davon beim Strontiumjodid keine Rede, vielmehr zeigen die Mittelwerte hier sogar einen absteigenden Gang.

Über die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit neutraler Jodkaliumlösungen von der Konzentration geben die von W. H. Ross<sup>1</sup> angestellten Versuche Aufschluß. Sie sind allerdings mit den meinigen nicht unmittelbar vergleichbar, denn W. H. Ross setzte je 3  $cm^3$  der Jodkaliumlösungen in mit Quarzglas luftdicht abgeschlossenen Schalen 10 Minuten lang der Wirkung der von einem Lichtbogen zwischen Aluminiumspitzen ausgehenden Strahlen aus, titrierte das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{1000}$  normalem Thiosulfat und zog davon den Verbrauch bei Jodidlösungen ab, die in mit gewöhnlichen Glasplatten verschlossenen Schalen auf gleiche Weise bestrahlt worden waren.

Man erkennt nun aus den Versuchen von W. H. Ross leicht, daß sich, wenigstens in dem von ihm untersuchten Konzentrationsgebiete, der Verbrauch an Thiosulfat recht genau wie die Logarithmen der betreffenden Jodidkonzentration verhält, wenn man letztere in Milligrammäquivalenten pro Liter ( $mn$ ) ausdrückt:<sup>2</sup>

	Millinormalität ( $mn$ ) der JK-Lösung			
	10	100	500	2000
$\log (mn)$ .....	1.00	2.00	2.70	3.30
Kubikzentimeter Thiosulfat....	1.00	1.85	2.68	3.35

Salzlösungen stärker hervortreten mußte als bei den verdünnteren, so wurden die Versuche hauptsächlich mit letzteren (etwa 0.1 normalen) Lösungen ausgeführt, obwohl zu erwarten war, daß ein etwaiger Unterschied in der Zersetzlichkeit der Jodide, der etwa durch die verschiedene Größe des Molekulargewichtes bedingt war, bei den konzentrierteren, schwächer dissoziierten Lösungen stärker hervortreten würde als bei den verdünnteren.

<sup>1</sup> Journ. Am. Chem. Soc., 28, 786.

<sup>2</sup> Bei der unter den gleichen Bedingungen von Ross untersuchten Reduktion von Ferrisalzlösungen, die 10 g Rohrucker auf 50  $cm^3$  enthielten und von denen je 3  $cm^3$  10 Minuten lang bestrahlt wurden, war die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit — ausgedrückt in Kubikzentimetern

Das gleiche Verhältnis ergibt sich auch aus meinen Versuchen mit Jodkalium trotz der geänderten Versuchsanordnung und auch bei sehr viel längerer Bestrahlungszeit, z. B. aus Tabelle LVI, wo der Verbrauch nach zweistündiger Bestrahlung 0·30, beziehungsweise 0·48 in der 0·064-, beziehungsweise 0·64normalen neutralen Jodkaliumlösung betrug, sich also wie 1·00 zu 1·60 verhielt, während die Logarithmen der Millinormalitäten sich wie 1·00 zu 1·55 verhalten. Bei den neutralen BaJ<sub>2</sub>- und SrJ<sub>2</sub>-Lösungen wird dagegen ein stärkeres Anwachsen der während der gleichen Bestrahlungszeit gefundenen Jodausscheidung mit steigender Konzentration beobachtet, nämlich auf etwa das Doppelte, wenn letztere von 0·1- auf 1·0normal steigt, statt, wie nach obiger Regel zu erwarten war, und, wie oben bemerkt, bei Jodkalium auch angenähert bestätigt gefunden wurde, bloß auf den 1½fachen Wert.

Bei den angesäuerten JK-Lösungen ist der Einfluß der Salzkonzentration angenähert ebenso groß wie bei den neutralen. So beträgt zwischen 0·1- und 0·3normalen JK-Lösungen das Verhältnis des Verbrauches an Thiosulfat nach den ersten 15 Minuten Bestrahlungszeit 1·51 bei 1/160 normaler, 1·30 bei

zirka 3/400 normaler Kaliumpermanganatlösung — von der Salzkonzentration in Milligrammäquivalenten pro Liter (*mn*) eine verschiedene:

log <i>mn</i> . . . . .	0·30	0·70	1·00	1·30	1·70	2·00	2·30
FeCl <sub>2</sub> <i>cm<sup>3</sup></i> . . . . .	0·60	0·70	0·85	1·27	1·93	2·25	2·50
Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> » .. —	—	—	0·40	0·50	1·05	1·70	2·45
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> » .. —	—	—	—	—	0·48	0·50	0·55

Bei der Eisensulfatlösung wächst also die Reduktionsgeschwindigkeit im obigen Maße rascher, bei der Eisennitratlösung langsamer, bei der Eisenchloridlösung bis 0·01normal und von 0·05normal ab langsamer, zwischen 0·01- und 0·05normal aber rascher als die Logarithmen der Millinormalitäten, doch ist bei der zuletzt genannten Lösung, wenn man von der kleinsten Konzentration absieht, immerhin wenigstens in erster Annäherung Proportionalität vorhanden. Die Erwartung, daß bei Reaktionen, bei denen der gelöste Luftsauerstoff keine fördernde Rolle spielt, die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration rascher anwachsen würde als bei solchen Reaktionen, wo dies, wie z. B. bei den Jodiden, der Fall ist, trifft demnach nur beim Eisensulfat zu. Doch handelt es sich hier nicht um farblose Lösungen und auch die Absorption der wirksamen Strahlen durch die verschiedenen Eisensalze ist verschieden und daher auch die Reduktion durch gleich intensives Licht.

$\frac{1}{40}$  normaler Chlorwasserstoffkonzentration, während das Verhältnis der Logarithmen der Millinormalitäten an Jodkalium 1.48 ist.

Gegenüber neutralen werden angesäuerte Jodkaliumlösungen wesentlich rascher zersetzt, so zwar, daß in 0.1 normalen Jodkaliumlösungen, die an  $\text{HCl}$   $\frac{1}{800}$  Mol pro Liter enthalten, bereits nach einer Bestrahlungszeit von 15 Minuten etwa die doppelte Thiosulfatmenge verbraucht wird wie in gleich konzentrierten neutralen Jodkaliumlösungen nach der zehnfachen Bestrahlungszeit. Bei weiterer Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration nimmt aber, wie man aus Tabelle LVII ersieht, ähnlich wie dies bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Jodkaliumlösungen beobachtet werden konnte, die Zersetzungsgeschwindigkeit nur mehr langsam zu.

Es dürfte dies zum Teil auch bedingt sein durch die beschränkte Menge der absorbierten, beziehungsweise der überhaupt zur Verfügung stehenden Lichtmenge<sup>1</sup> sowie durch die beschränkte Menge des gelösten Luftsauerstoffes, dessen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit man ja daran erkennt, daß letztere in Lösungen, die vorher längere Zeit unter Vakuum gestanden waren, wesentlich kleiner — weniger als halb so groß — gefunden wird als in nicht so vorbehandelten Lösungen oder in solchen, die nach dem Evakuieren durch längeres Stehen an Luft von Atmosphärendruck sich mit letzterer wieder sättigen konnten. Im Gegensatze dazu fehlt, worauf bereits hingewiesen wurde, ein solcher Einfluß des gelösten Luftsauerstoffes bei der Zersetzung von zweibasischen organischen Säuren, oder tritt wenigstens stark zurück. Die Abnahme der Menge des gelösten Luftsauerstoffes ist auch hauptsächlich schuld daran, daß in nicht evakuierten<sup>2</sup> Lösungen, in der

<sup>1</sup> D. Berthelot und H. Gaudechon finden (*Compt. rend.* 156, 707), daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung von wässrigen Lävuloselösungen verschiedener Konzentration proportional der in der Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge ist. In den verdünnten Lösungen ist die Absorption gering und proportional der Konzentration, in den konzentrierten ist sie vollständig und kann daher mit der Konzentration nicht mehr zunehmen.

<sup>2</sup> Abgesehen von dem eingangs erwähnten kurzen Auspumpen der frisch bereiteten Lösungen mit der Wasserstrahlpumpe.

gleichen Versuchsreihe nach den späteren Bestrahlungen immer geringere Jodausscheidungen stattfinden als nach den vorangehenden, während in vorher evakuierten Lösungen nach der zweiten Bestrahlung — entsprechend dem Umstande, daß die Lösung während der Versuchszeit und während der Titration Luft aufnehmen konnte — sogar eine etwas größere Jodausscheidung gefunden wird als nach der ersten Bestrahlung.<sup>1</sup> Daß aber die Abnahme der gelösten Sauerstoffmenge nicht der einzige Grund für den Rückgang der Zersetzungsgeschwindigkeit bei wiederholter Bestrahlung ist, erkennt man daran, daß schon bei der dritten Bestrahlung (je 15 Minuten) in nicht-evakuierten Lösungen kleinere Werte erhalten werden als nach der ersten in evakuierten sowie, daß die auch in letzteren nach den späteren Bestrahlungen beobachtete Abnahme durch Einleiten von Luft wohl aufgehoben werden kann, ja danach noch größere Jodausscheidung erreicht wird als nach der ersten Bestrahlung, die Anfangswerte in nichtevakuierten Lösungen aber doch nicht erreicht werden. Es dürfte dieser Rückgang auch auf die nach wiederholten Titrations — bei Barium- und Strontiumjodid infolge Bildung von schwerlöslichem Sulfat bereits nach der ersten Titration — auftretende Trübung zurückzuführen sein.

Beim Kalium- und Natriumjodid, wo sich kein schwerlösliches Sulfat bilden kann, dürfte diese Trübung wohl durch allmähliche Schwefelausscheidung aus dem Tetrathionat hervorgerufen werden. Daß diese Ausscheidung nur allmählich vor sich gehen kann, erkennt man daraus, daß bei im voraus zur Jodidlösung zugesetztem Thiosulfat, wo also das Tetrathionat im Laufe der Bestrahlung entsteht, keine Trübung bei der ersten Bestrahlung wahrnehmbar ist. Der eben erwähnte Thiosulfatzusatz hat keinen Einfluß auf den schließlichen Gesamtthiosulfatverbrauch.

Daraus folgt, daß das Thiosulfat unter den Versuchsbedingungen nicht merklich angegriffen wird, sowie daß die durch die Jodausscheidung in nicht im voraus mit Thiosulfat versetzten Jodidlösungen schon viel früher eintretende Gelb-

---

<sup>1</sup> Wiener Berichte, Bd. CXXI, 1329 (1912).

färbung keinen merklichen Einfluß auf die Absorption der wirk-  
samen Strahlen und somit auf die Zersetzungsgeschwindigkeit  
ausübt. Letztere wird auch durch Vorerwärmen der Lösung kaum  
merklich erhöht, was in Übereinstimmung steht mit den Beob-  
achtungen von Ross bei neutralen Jodidlösungen, wo bei 15°  
und bei 30° die gleichen Resultate wie bei 18° erhalten wurden.

Entsprechend dem Sinken der Zersetzungsgeschwindigkeit  
bei wiederholter Bestrahlung wird auch bei längerer ununter-  
brochener Bestrahlung eine geringere Zersetzungsgeschwindig-  
keit beobachtet als bei kürzerer. Daß die oben erwähnte, durch  
allmähliche Zersetzung von Tetrathionat eintretende Trübung,  
solange sie wenigstens nicht zu stark wird, nur einen geringen  
Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, erkennt man  
daraus, daß man bei ununterbrochener, nicht allzulanger Be-  
strahlung eine nur wenig größere Jodausscheidung erhält als  
wenn man insgesamt zwar gleich lange bestrahlt, aber nach je  
15 Minuten die ausgeschiedene Jodmenge zurücktitriert. Aller-  
dings wird durch die häufigen Titrationsen im letzteren Falle die  
gelöste Luftsauerstoffmenge erhöht und so die durch die all-  
mählich entstehende Trübung bedingte Verzögerung wenigstens  
teilweise kompensiert.

In wenn auch nur sehr schwach alkalisch reagierenden  
Jodkaliumlösungen wird analog dem Befunde bei der durch-  
dringenden Radiumstrahlung keine Jodausscheidung bei der  
Bestrahlung beobachtet und auch nach dem Ansäuern der  
Lösung bleibt letztere farblos, wie ein Versuch zeigt, bei dem  
10  $cm^3$  einer 0.1normalen Jodkaliumlösung, die an Barium-  
hydroxyd 0.006normal war, nach 2 $\frac{1}{2}$  stündiger Bestrahlung in  
8  $cm$  Abstand farblos war und auch, nachdem sie an Chlor-  
wasserstoff zirka 0.014normal gemacht worden war, innerhalb  
einer Stunde im zerstreuten Tageslichte keine Gelbfärbung  
zeigte.

Auch Kaliumfluorid wird unter den Versuchsbedingungen  
nicht zersetzt. 10  $cm^3$  einer normalen neutralen KF-Lösung, die  
vorher nicht ausgepumpt worden war, wurde durch 2 Stunden  
in 8  $cm$  Abstand bestrahlt; auf Zusatz von Jodkalium war selbst  
nach dem Ansäuern mit 1  $cm^3$  0.125normaler Salzsäure keine  
Gelbfärbung zu beobachten.

Die Wasserstoffsuperoxydbildung unter den Versuchsbedingungen ist gering. Für  $10\text{ cm}^3$  neutrales Wasser betrug nach 20 Minuten Bestrahlungszeit der Verbrauch an  $0\cdot01$  normaler Permanganatlösung  $0\cdot03\text{ cm}^3$ , in einem anderen Falle wurden nach 45 Minuten  $0\cdot08\text{ cm}^3$  verbraucht. Die indirekte Jodabscheidung durch im ultravioletten Lichte entstandenes Wasserstoffsuperoxyd kommt also hier nicht stark in Betracht. Auch macht es, soweit man dies bei den wegen der Kleinheit der gebildeten Mengen sehr unsicheren Resultaten beurteilen kann, den Eindruck, als ob, die beiderseitige Jodidzersetzung als Vergleichsbasis angenommen, unter den Versuchsbedingungen mit ultraviolettem Lichte relativ weniger Wasserstoffsuperoxyd gebildet würde als durch die durchdringenden Radiumstrahlen. Doch sind schon wegen der außerordentlichen Verschiedenheit der Versuchsdauer die erhaltenen Werte nur schwer miteinander vergleichbar.

#### Zusammenfassung.

Es werden  $0\cdot5$ - bis  $2\cdot0$ normale Lösungen von Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure und Weinsäure in Quarztiegeln mit einer Quarzquecksilberlampe in  $8\text{ cm}$  Abstand bestrahlt. Bei sämtlichen Säuren wird eine Abnahme des Alkaliverbrauches, demnach eine Zersetzung wahrgenommen, und zwar die größte bei der Essigsäure, von den zweibasischen Säuren ohne alkoholische Hydroxylgruppe aber bei der Malonsäure, die geringste dagegen bei der Oxalsäure. Durch Eintritt einer alkoholischen Hydroxylgruppe ins Molekül wird die Zersetzungsgeschwindigkeit erhöht.

In farblosen Glasfläschchen wird keine oder nur eine äußerst geringe Zersetzung beobachtet. Es handelt sich demnach nur um eine Wirkung so kurzweiligen Lichtes, wie es wohl noch von Quarz, nicht aber von Glas durchgelassen wird.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Bestrahlungszeit zu und wächst langsamer als die Säurekonzentration; doch ist diese Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration geringer als bei der Zersetzung der Jodide oder der Oxydation der Aldehyde.

Es wird nachgewiesen, daß im Gegensatze wenigstens zur Jodidzersetzung der gelöste Luftsauerstoff hier nur eine untergeordnete Rolle spielen kann, da durch Auspumpen der Säurelösungen die Zersetzungsgeschwindigkeit überhaupt nicht oder nur sehr wenig herabgesetzt wird. Dies wird als teilweise Ursache der geringeren Abweichung von der Proportionalität angesehen.

Während einer  $3\frac{1}{3}$ stündigen Bestrahlung von optisch-aktivem Gärungsamylalkohol kann keine Änderung des Drehungsvermögens wahrgenommen werden, wohl aber Säurebildung; auch wird die Bildung von Wasser aus Amylalkohol in der ultravioletten Bestrahlung wahrscheinlich gemacht.

Es wird die Zersetzung der Jodide von Natrium, Kalium, Magnesium, Barium und Strontium in neutralen und sauren Lösungen untersucht und für die vier zuerst genannten Jodide in 0·1normalen Lösungen, die  $\frac{1}{160}$  Mol HCl im Liter enthalten, innerhalb der Versuchsfehler gleich groß, dagegen für neutrale 0·1normale JK- und JNa-Lösungen kleiner als für ebensolche von  $BaJ_2$  und  $SrJ_2$  gefunden.

Es wird gezeigt, daß bei den Versuchen von Ross mit neutralen JK-Lösungen die Zersetzungsgeschwindigkeit wenigstens angenähert proportional dem Logarithmus der in Millimolen pro Liter ausgedrückten Salzkonzentration anwächst und daß trotz der veränderten Versuchsanordnung die eigenen Versuche mit Jodkalium diesbezüglich ein ungefähr gleiches Verhalten zeigen, und zwar nicht bloß bei neutraler, sondern auch bei saurer Reaktion, während allerdings für die neutralen Barium- und Strontiumjodidlösungen sich ein etwas rascheres Anwachsen der Zersetzungsgeschwindigkeit ergibt.

Jodidlösungen, die an HCl etwa  $\frac{1}{800}$  Mol pro Liter enthalten, werden wesentlich rascher zersetzt als neutrale, während sich bei weiterer Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration beim  $SrJ_2$  eher eine Abnahme, bei den übrigen Jodiden jedenfalls nur mehr eine sehr geringe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen läßt.

Es wird die bei rasch hintereinander erfolgenden Bestrahlungen beobachtete Abnahme der Jodausscheidung hauptsächlich auf die Abnahme der Menge des gelösten Luftsauer-

stoffes zurückgeführt und des letzteren Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit dadurch nachgewiesen, daß gezeigt wird, daß letztere auf weniger als den halben Wert herabgedrückt werden kann, wenn man vor der Bestrahlung die Jodidlösungen im Vakuum stehen läßt.

Es wird gezeigt, daß im voraus zugesetztes Thiosulfat, sowie Erhöhen der Reaktionstemperatur keinen erheblichen Einfluß ausübt.

Die sekundäre Jodidzerersetzung durch primär gebildetes Wasserstoffsperoxyd spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Kaliumfluoridlösungen werden unter den Versuchsbedingungen nicht zersetzt.

---