

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XLI.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 7.

von

A. Kailan.

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

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurden außer den Präparaten »Kopf« Nr. 20, Nr. 36, Nr. 37, über die bereits in der vorausgegangenen Abhandlung über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf die Jodide der alkalischen Erden¹ die wesentlichen Daten mitgeteilt worden sind, auch noch das Präparat Nr. 39 benutzt, das 392·5 mg Radiumbariumchlorid enthielt, wovon, zufolge der Messung nach der γ -Strahlenmethode und bezogen auf den Wiener Radiumstandard mit dem Werte 226·0 für das Radiumatomgewicht, 42·3 mg Radiumchlorid waren, entsprechend 32·2 mg Radiummetall.

Wie bei sämtlichen vorausgegangenen Versuchen, wurden auch hier die mit den Präparaten gefüllten Originalfläschchen in Reagenzgläser eingeschmolzen und letztere in die betreffenden Versuchslösungen eingestellt.

I. Die Einwirkung auf eine sterilisierte wässrige Traubenzuckerlösung.

Die beim Studium der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf sterilisierte² und nicht sterilisierte³ Rohrzuckerlösungen beobachtete sehr beträchtliche Abnahme des Drehungsvermögens wurde auf Inversion durch die Wasserstoffionen der gleichzeitig in der Strahlung entstandenen Säure zurückgeführt, nicht aber oder wenigstens praktisch in nicht

¹ Wiener Berichte, CXXII, Abt. IIa, 1913 (im Druck).

² Wiener Berichte, CXXI, 2127 (1912).

³ Wiener Berichte, CXXI, 1395 (1912).

mehr in Betracht kommendem Betrage auf direkte Strahlenwirkung. War dieser Schluß richtig, so mußte bei einem Zucker, bei dem die entstandene Säure keine derartige Wirkung hervorbringen konnte, das Drehungsvermögen praktisch unverändert bleiben. Um nun diese Frage zu entscheiden, wurden je 200 cm^3 einer Lösung, die 180 g Kahlbaum'schen Traubenzucker pro Liter enthielt und in der bei den Versuchen mit sterilisierten Rohrzuckerlösungen beschriebenen Weise bereitet worden war, gleichfalls, wie dort beschrieben, in gedämpfte Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas gefüllt, die mit eingeriebenen Glasstopfen versehen waren und von denen einer mit dem Präparat »Kopf« beschickt war. Die Lösung im zweiten Kolben diente als Blindversuch. Vom Reste der Lösung wurden 8·00 cm^3 auf 65·16 cm^3 verdünnt und davon im Vierdezimeterrohre eines Laurent'schen Halbschattenapparates das Drehungsvermögen bestimmt; das Ergebnis dieser Messung ist in der Tabelle I wiedergegeben.

Der mit dem Radiumpräparat beschickte Kolben blieb nun durch 2850 Stunden vor Licht geschützt bei zirka 5 bis 10° in der Radiumkammer des Institutsellers, während der Kolben mit der Lösung für den Blindversuch, gleichfalls vor Licht geschützt, ebensolange Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Nach Ablauf der erwähnten Zeit, nach der in keiner der beiden Lösungen auch nur Spuren von Pilzbildung zu beobachten waren, wurden sowohl bei dem Versuch mit dem Radiumpräparat als auch beim Blindversuche das spezifische Gewicht, das Drehungsvermögen und die etwa vorhandene Säuremenge bestimmt.

Die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ ergab sich für den Blindversuch zu 1·0665, für den Radiumversuch zu 1·0669, es war also jedenfalls beim Einfüllen der kochenden Lösungen und nachherigem Verschließen der Versuchskolben in beiden Fällen angenähert die gleiche Wasserdampfkondensation eingetreten, so daß daraus ein merklicher Unterschied in der Konzentration und demnach im Drehungsvermögen sich nicht ergeben konnte.

Für je 48 cm^3 Lösung wurden mit Phenolphthalein als Indikator beim Blindversuche 0·20 cm^3 0·0754 normaler Barytlauge verbraucht, beim Radiumversuche dagegen 1·60 cm^3 . Es

war somit ebenso wie bei den Versuchen mit Rohrzuckerlösungen unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung Säurebildung eingetreten. Der obige Mehrverbrauch beim Radiumversuche entspricht der Bildung von 2·2 Milligrammäquivalenten Säure in den titrierten 48 cm^3 oder von rund 9 Milligrammäquivalenten in den insgesamt bestrahlten 200 cm^3 . Zum Vergleiche mit der analogen Reaktion bei den sterilisierten Rohrzuckerlösungen wäre hervorzuheben, daß dort nach 2830 Stunden mit dem Präparat »Kopf« in 80 cm^3 , beziehungsweise mit einem 77 mg Radiummetall enthaltenden Präparat in 160 cm^3 Lösung so viel Säure entstanden war, daß für je 50 cm^3 Lösung 0·57 cm^3 , beziehungsweise 0·42 cm^3 0·0859normaler Barytflauge mehr als bei dem betreffenden Blindversuche (0·03 cm^3) verbraucht wurden. Für 48 cm^3 und 0·0754normale Barytflauge würde dies also einem Mehrverbrauche von 0·62 cm^3 , beziehungsweise 0·46 cm^3 entsprechen gegenüber 1·40 bei der Traubenzuckerlösung, obgleich von letzterer eine im Vergleiche zu dem einen der beiden obigen Versuche wesentlich größere Menge — wie oben bemerkt, 200 cm^3 — dem Einflusse des Radiumpräparates ausgesetzt war. Es war daher die Säurebildung bei der verwendeten sterilisierten Traubenzuckerlösung entschieden größer als bei der Rohrzuckerlösung, was bei dem Umstande, daß Säurebildung beim Traubenzucker zweifellos leichter erfolgen dürfte als beim Rohrzucker, da ja ersterer eine freie Aldehydgruppe hat, letzterer dagegen nicht, auch leicht begreiflich ist. Unter der Voraussetzung, daß ein Mol Wasserstoffsperoxyd zur Bildung eines Mols einer einbasischen Säure aus Traubenzucker erforderlich ist, ließe sich weniger als die Hälfte der gemessenen Säurebildung auf die Wirkung des in der Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsperoxyds zurückführen. Man wird also wohl auch direkte Säurebildung an der Aldehydgruppe annehmen müssen, ähnlich wie dies beim Orthonitrobenzaldehyd¹ beobachtet werden konnte.

¹ Wiener Berichte, Bd. CXXI, 1388 (1912). Der Mechanismus dieser letzteren Reaktion ist allerdings ein verschiedener, weil der zur Oxydation der Aldehydgruppe nötige Sauerstoff dem Molekül selbst entnommen wird, denn es dürfte in Analogie mit der Reaktion im ultravioletten Lichte nur die Nitroso- nicht oder nur spurenweise die Nitrobenzoesäure entstehen.

Dort war mit 68 mg Radiummetall allerdings in nur 20 bis 60 cm^3 zehntelnormaler Lösung in absolutem Alkohol nach 719 Stunden bei 25° so viel Säure entstanden, daß der Verbrauch für 50 cm^3 und obige Barytlaugung 1·2 cm^3 insgesamt und 0·4 cm^3 als Differenz gegen den entsprechenden Blindversuch betrug, während in Benzol nach 1224 Stunden die betreffenden Werte 1·1 cm^3 und 0·8 cm^3 waren. Die dort entstandenen Säuremengen sind also mit den bei den Zuckerlösungen gebildeten wohl vergleichbar.

Die Messungen des Drehungsvermögens gibt die nachstehende Tabelle wieder. Die darin angeführten Zahlen sind die Mittelwerte aus je 5 bis 10 Einzelablesungen. Alle Bestimmungen wurden bei zirka 18 bis 20° im Vierdezimeterrohre ausgeführt.

Tabelle I.

	Wasser	Differenz gegen Wasser	Mittel	$[\alpha]_D$	
Blindversuch, vorher; 8·00 cm^3 Lösung auf 65·16 cm^3 verdünnt					
— 4° 42 ± 2'	— 9° 7 ± 2'	+ 4° 25 ± 4'	+ 4° 27'	50·2°	
+175° 35 ± 2'	+170° 53 ± 2'	+ 4° 28 ± 4'			
Blindversuch, nachher; 8·02 cm^3 auf 65·16 cm^3 verdünnt	}				
— 4° 33 ± 1'		— 9° 12 ± 2'	+ 4° 39 ± 3'	+ 4° 41'	52·8°
+175° 26 ± 2'		+170° 43 ± 2'	+ 4° 43 ± 4'		
Radiumversuch; 8·04 cm^3 auf 65·16 cm^3 verdünnt					
— 4° 40 ± 2'		+ 4° 32 ± 4'	+ 4° 42'	52·9°	
+175° 35 ± 2'		+ 4° 52 ± 4'			

	Wasser	Differenz gegen Wasser	Mittel	$[\alpha]_D$		
Blindversuch, nachher; Lösung nicht verdünnt	}	}	}	—		
+ 29° 18 ± 2'					+ 38° 30 ± 4'	+ 38° 27'
-150° 53 ± 2'					+ 38° 24 ± 4'	
Radiumversuch; Lösung nicht verdünnt					+170° 43 ± 2'	}
+ 29° 13 ± 2'	+ 38° 29 ± 4'	+ 38° 34'				
-150° 38 ± 1'			+ 38° 39 ± 3'			

Es war demnach tatsächlich beim Traubenzucker zum Unterschiede vom Rohrzucker das Drehungsvermögen innerhalb der Versuchsfehler unverändert geblieben.

II. Die Einwirkung auf absoluten Äthylalkohol.

Es wurden 100 cm^3 über Kalk und nachher über Calcium getrockneter aldehydfreier Äthylalkohol, der die Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0.78512$ zeigte, demnach wasserfrei¹ war, in einem gedämpften, zirka 200 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben aus

¹ Vgl. Ber. d. Deutschen chem. Ges., XXXIV, 2881 (1911). Bei der Bestimmung der Dichte wurde der Alkohol nach dem Einfüllen ins Pyknometer stets durch einige Minuten unter Vorschaltung einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Druckflasche ausgepumpt, um zu verhindern, daß bei nachträglichem Erwärmen im Thermostaten auf 25° sich Luftblasen bildeten. Vollkommen luftfrei war der Alkohol allerdings nicht, wie man an der Bläschenbildung beim Vermischen mit Wasser, der von Mendelejeff angegebenen Probe auf Luftgehalt des Alkohols, erkennen konnte. Darauf und nicht auf einen etwaigen Wassergehalt dürfte vielleicht der Unterschied gegenüber dem von Osborne und Mac Kelvey für die Dichte des absoluten Alkohols $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0.78506$ gefundenen Werte zurückzuführen sein. Jedenfalls mußten meine Versuche auf den in gleicher Weise gefundenen Wert des Blindversuches, beziehungsweise den an der erwähnten Stelle mitgeteilten Wert $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0.78513$ bezogen werden, welch letzterer überdies durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure kontrolliert worden war.

Jenenser Glas, beschickt mit dem Präparat Nr. 20, mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch 2304 Stunden in der Radiumkammer des Institutskellers vor Licht geschützt, bei 7 bis 10° aufbewahrt.

Nach Ablauf der erwähnten Zeit wurde die Dichte des in gleicher Weise verschlossen als Blindversuch zurückbehaltenen Restes vom obigen Alkohol zu $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0.78511$ bestimmt, war also unverändert geblieben, während der Alkohol vom Radiumversuch $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0.78572$ zeigte; die Dichte hatte also um 0.0006 zugenommen; 5 cm^3 des dem Einfluß der Radiumstrahlen ausgesetzten Alkohols verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator bis zur schwachen Rötung 0.06 cm^3 0.086 normaler Barytlauge, was, auf Essigsäure umgerechnet, einem Gehalte an letzterer von etwa 0.06 g im Liter oder 0.0075% entspricht, während der Alkohol vom Blindversuch neutral war. Der bestrahlte Alkohol reduzierte ammoniakalische Silberlösung,¹ und zwar wurden von 5 cm^3 Alkohol etwa 3 mg Silber ausgeschieden, was einem Gehalte von etwa 0.12 g Acetaldehyd im Liter oder 0.015% entsprechen würde.

Nun erhöht nach Osborne und Mac Kely² ein Gehalt von 0.01% Acetaldehyd die Dichte des Alkohols um 0.00002, dem obigen Gehalte würde also eine Erhöhung von 0.00003 entsprechen. Die Dichte der Essigsäure wurde von Young³ bei 20° zu 1.0491, bei 30° zu 1.0392 gefunden, beträgt also bei 25° etwa 1.044, demnach um 0.259 mehr als die des absoluten Äthylalkohols. In erster Annäherung nach der Mischungsregel berechnet, würde also ein Gehalt von 0.0075% Essigsäure im Alkohol dessen Dichte um 0.00002 erhöhen. Es bleiben also von der oben beobachteten Erhöhung noch etwa 0.00055 durch den Einfluß des bei der Reaktion entstandenen Wassers oder anderer Reaktionsprodukte zu erklären. Bildung von 0.18 Gewichtsprozenten Wasser, also von 0.078 Grammolekülen pro

¹ Der Alkohol des Blindversuches zeigt kein Reduktionsvermögen.

² Bull. Bur. Stand. Washington, 1911; zitiert nach Landolt's Tabellen, 4. Aufl., 301.

³ Landolt, IV. Aufl., 154.

Liter bei 25°, würde eine solche Erhöhung der Dichte bedingen. Um nun zu sehen, ob es sich hier tatsächlich wenigstens zum größten Teile um Wasser handelte, wurde mit dem bestrahlten Alkohol als Lösungsmittel auch noch die Geschwindigkeit der durch alkoholische Salzsäure katalytisch beschleunigten Veresterung der Benzoesäure bestimmt. Denn bekanntlich ist die so gemessene Veresterungsgeschwindigkeit organischer Säuren in hohem Maße abhängig vom Wassergehalt des verwendeten Alkohols und dieser Wassergehalt läßt sich denn auch, wie H. Goldschmidt¹ gezeigt hat, aus der gefundenen Geschwindigkeitskonstante berechnen. Stimmt nun der so ermittelte Wassergehalt mit dem aus dem spezifischen Gewichte berechneten wenigstens angenähert überein, so war es fast bis zur Gewißheit bewiesen, daß die beobachtete Erhöhung des spezifischen Gewichtes beim bestrahlten Alkohol auf die Bildung von Wasser zurückzuführen war, letzteres somit unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen aus dem absoluten Alkohol unter den Versuchsbedingungen entstanden war, denn an ein Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft konnte nicht gedacht werden, da ja das spezifische Gewicht und somit der übrigens auch noch durch einen nachstehend angeführten Veresterungsversuch kontrollierte Wassergehalt bei dem in gleicher Weise aufbewahrten und verschlossenen Alkohol des Blindversuches unverändert geblieben war.

In den Tabellen II und III werden nun die mit dem bestrahlten und dem nicht bestrahlten Alkohol ausgeführten Veresterungsversuche 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 einer 0·0860normalen Barytlaug für 4·968 cm^3 Mischung zur Zeit $t = 0$ verbraucht worden wären; $a - x$ ist der Verbrauch nach t Stunden für die in der obigen Mischungsmenge dann noch vorhandene Benzoesäure, wobei x die nach dieser Zeit gebildete Ester-, beziehungsweise Wassermenge in der äquivalenten Zahl von Kubikzentimetern obiger Barytlaug ausdrückt; k ist $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ die mit Brigg'schen Logarithmen

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie, 12, 432 (1906).

berechnete monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Die Mittelwerte wurden unter Berücksichtigung des jeder Einzelmessung zukommenden Gewichtes [proportional $t^2(a-x)^2$] bestimmt; w_m bedeutet den mittleren Wassergehalt in Molen pro Liter, der auf gleiche Weise aus den jeweiligen Werten für $\frac{x}{2}$ der Einzelbestimmungen ermittelt wurde.

Bei beiden Versuchen wurde die gleiche alkoholische Salzsäure — erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in absoluten, nicht bestrahlten Alkohol — benutzt, so daß, da je 5 cm^3 davon in 40 cm^3 Gesamtvolumen enthalten waren, beim Radiumversuche nur sieben Achtel des verwendeten Alkohols bestrahlt worden waren. Demnach ist auch der später aus der Konstante berechnete Wassergehalt um ein Siebtel zu vergrößern.

Die Benzoesäure wurde durchwegs in die Versuchskölbchen eingewogen und aus ihrem Gewichte der Barytverbrauch (a) berechnet.

Tabelle II.

Alkohol des Blindversuches, $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78511$.

$A = 0.1010$; $C = 0.1647$; $a = 5.83$; $c = 9.51$.

t	$a-x$	k	$\frac{k}{C}$
0.15	5.85	—	—
4.00	5.30	0.0104	0.0634
22.0	3.47	0.0103	0.0623
23.55	3.35	0.0102	0.0621
28.6	3.00	0.0101	0.0613
45.85	2.09	0.0099	0.0590
70.65	1.29	0.0094	0.0563
Mittelwerte . .		0.00987	0.0599
$w_m =$	0.029		

Tabelle III.

Sieben Achtel des verwendeten Alkohols waren bestrahlt und zeigten die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78572$.

$$A = 0.0990; C = 0.1633; a = 5.72; c = 9.44.$$

t	$a-x$	k	$\frac{k}{C}$
0.15	5.81 ¹	—	—
22.7	3.73	0.00819	0.0501
24.35	3.65	802	491
29.4	3.36	787	482
46.65	2.48	778	476
71.45	1.63	763	467
Mittelwerte . .		0.00785	0.0480
$w_m =$	0.026		

Setzen wir $\frac{k}{C} = K$ und bezeichnen wir mit K_0 den Wert des auf den Wassergehalt $w = 0$ extrapolierten K , so ist nach einer von Goldschmidt gegebenen Formel $K = K_0 \frac{0.15}{0.15+w}$, wenn w den Wassergehalt in Molen pro Liter wiedergibt. Aus dem Wert von w_m im Blindversuche würde sich $K_0 = 0.0715$ ergeben. Goldschmidt führt 0.07 an. Daraus würde sich für das $K = 0.0480$, wie es im bestrahlten Alkohol gefunden wurde, $w_m = 0.073$, beziehungsweise 0.069 berechnen und da $w_m = 0.026$ gefunden wurde, so müßte der Anfangswassergehalt $w_0 = 0.047$, beziehungsweise 0.043 betragen haben,

¹ Der Mehrverbrauch bei dieser ersten zur Kontrolle ausgeführten Bestimmung erklärt sich zum Teil daraus, daß der hier verwendete Alkohol, wie oben erwähnt, sauer reagierte; da es sich aber dabei um Essigsäure handeln dürfte, deren Veresterungsgeschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen eine sehr große ist, kommt dieser Fehler bei den folgenden Bestimmungen nicht mehr in Betracht, da bis dahin die Essigsäure schon praktisch vollständig verestert sein mußte.

im bestrahlten Alkohol also um ein Siebentel mehr oder 0·054, beziehungsweise 0·049, während oben aus der Dichte 0·078 berechnet wurde. Es besteht also in der Tat eine, wenn auch nur angenäherte Übereinstimmung.

Da indessen der Alkohol nach der Bestrahlung gelbstichig war und beim Verdünnen mit Wasser Opaleszenz zeigte, so lag der Gedanke nahe, daß der Kautschukstopfen in der Radiumstrahlung — es kämen hier allerdings nach der Art der Versuchsanordnung fast ausschließlich nur mehr die γ -Strahlen in Betracht — angegriffen worden war.

Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wurde mit dem gleichen Präparat Nr. 20 ein zweiter Versuch angestellt, bei dem ein mit eingeriebenem Glasstopfen versehener, gleichfalls etwa 200 cm^3 fassender gedämpfter Jenenser Erlenmeyerkolben mit 105 cm^3 Alkohol von der Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78511$ gefüllt, vor Licht geschützt, in der Radiumkammer des Institutskellers bei 4 bis 7° durch 2132 Stunden stehen blieb. Nach Ablauf dieser Zeit war das spezifische Gewicht des Alkohols bei dem in gleicher Weise angestellten Blindversuche unverändert geblieben, während bei dem bestrahlten Alkohol $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78523$ gefunden wurde; 20 cm^3 dieses letzteren Alkohols mit 10 cm^3 neutralem Wasser verdünnt, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator bis zur schwachen Rötung 0·15 cm^3 einer 0·07538-normalen Barytlaug, entsprechend einem Gehalte von 0·034 g Essigsäure im Liter oder 0·004%. Auch zeigte der bestrahlte Alkohol wieder Reduktionsvermögen, wenn auch schwächer als der des früheren Versuches. Die obige Essigsäuremenge würde eine Erhöhung der Dichte um 0·00001 bewirken und etwa ebensoviel kann man für den entstandenen Acetaldehyd annehmen, es bleibt somit gegenüber dem Blindversuche eine Zunahme der Dichte um 0·00010 gegenüber dem früher¹ angeführten Werte von $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78513$ eine solche von 0·00008 noch übrig. Dies würde einem Wassergehalte von etwa 0·03,

¹ Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XXXIV, 2881. 1911.

beziehungsweise 0·025 Gewichtsprozenten, also von 0·013, beziehungsweise 0·011 Molen im Liter bei 25° entsprechen.

Der zur Kontrolle dieses Wassergehaltes mit einer zu sieben Achtel aus dem bestrahlten Alkohol bereiteten Mischung angestellte Veresterungsversuch mit Benzoesäure ist in der nachstehenden Tabelle IV wiedergegeben; die a , c und x beziehen sich auf Kubikzentimeter 0·07538 normaler Barytlauge.

Der bestrahlte Alkohol war im Gegensatz zu dem früher erhaltenen nicht gelbstichig und zeigte keine Opaleszenz beim Verdünnen mit Wasser, so daß in der Tat bei dem früheren Versuche die diesbezüglichen Erscheinungen durch Einwirkung auf den Kautschukstopfen hervorgerufen sein mußten, wodurch das dort erhaltene Resultat etwas entstellt wurde.

Tabelle IV.

Sieben Achtel des verwendeten Alkohols waren bestrahlt und

zeigten die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78523$.

$$A = 0\cdot0998; C = 0\cdot1659; a = 6\cdot58, c = 10\cdot93.$$

t	$a-x$	k	$\frac{k}{C}$
0·23	6·65	—	—
6·63	5·64	0·0100	0·0606
22·90	3·90	0·0099	0·0597
45·43	2·48	0·0093	0·0562
48·15	2·33	0·0094	0·0564
70·23	1·52	0·0091	0·0546
75·48	1·37	0·0090	0·0544
Mittelwerte..		0·0093 ₂	0·0562
$w_m =$	0·032		

Nach der früher erwähnten Formel würde sich aus obigem Werte für $\frac{k}{C} w_m = 0\cdot041$, beziehungsweise 0·037 berechnen; es hätte somit der Anfangswassergehalt 0·009, beziehungsweise 0·005 betragen müssen und im bestrahlten Alkohol um

ein Siebentel mehr, also etwa 10, beziehungsweise 6 Millimole, während sich aus dem spezifischen Gewichte, wie erwähnt, 11 bis 13 Millimole berechneten. Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht auf die möglichen Versuchsfehler, die Ungenauigkeit der Formel und des, wie oben angegeben, berechneten mittleren Wassergehaltes eine befriedigende. Es kann somit als bewiesen gelten, daß tatsächlich unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen aus absolutem Alkohol Wasser gebildet wird.

Wollte man annehmen, dieses Wasser sei entstanden durch Verbrennen von Alkohol zu Kohlendioxyd und Wasser, so wären für jedes Mol (46 g) Alkohol 3 Mole (96 g) Sauerstoff erforderlich und man bekäme daraus 3 Mole (54 g) Wasser. In den 105 cm^3 Alkohol des zweiten Radiumversuches war nun im Mittel nach der reaktionskinetischen und der Bestimmung aus dem spezifischen Gewichte rund ein Millimol (18 mg) Wasser entstanden; dazu wären nach obiger Annahme 30 mg Sauerstoff nötig, außerdem wurden für die entstandene Essigsäure und den gebildeten Acetaldehyd noch etwa 4 mg Sauerstoff verbraucht. Das Luftvolumen im Kolben betrug etwa 100 cm^3 , worin also zirka 28 mg Sauerstoff enthalten waren, die Löslichkeit von Luft in 1 cm^3 Alkohol beträgt nach Osborne bei 25° etwa 0·22 cm^3 ; es konnten demnach in den 105 cm^3 Alkohol noch weitere 6 mg Sauerstoff enthalten sein unter der Voraussetzung, daß der Alkohol bei 25° mit Luft gesättigt war.

Wie man sieht, würde der überhaupt zur Verfügung stehende Sauerstoff knapp ausreichen, um die Entstehung der beim zweiten Versuche gebildeten Wassermenge nach obiger Annahme zu ermöglichen, dagegen keineswegs mehr für die bei dem ersten Radiumversuche beobachtete Menge.

Davon aber, daß bei dem zweiten Radiumversuche aller Sauerstoff des Luftvolumens oder auch nur ein erheblicher Teil verbraucht wurde, kann jedoch gar keine Rede sein, sonst hätte sich beim Öffnen der Kolben ein Unterdruck bemerkbar machen müssen,¹ was aber bei keinem der beiden Versuche der Fall war.

¹ Nach obiger Annahme wären für 3 Moleküle verbrauchten Sauerstoffes nur 2 Moleküle Kohlendioxyd entstanden, wovon überdies noch ein Teil im Alkohol gelöst geblieben wäre.

Man wird also die ja im voraus nicht gerade wahrscheinliche Annahme, die beobachtete Wassermenge sei hauptsächlich durch in der Radiumstrahlung erfolgte Oxydation des Alkohols durch den Luftsauerstoff zustande gekommen, verwerfen müssen.

Vielmehr dürfte die schließlich vorhandene Wassermenge zum größten Teile durch von der Radiumstrahlung bewirkte Wasserabspaltung entstanden sein. Ob diese Wasserabspaltung aus zwei Molekülen unter Ätherbildung oder aus einem Molekül Alkohol unter Äthylenbildung erfolgt, läßt sich bei den minimalen Mengen, um die es sich hier handelt, allerdings nicht entscheiden. Doch dürfte die zweite Reaktion die wahrscheinlichere sein, wie denn auch Daniel Berthelot und Henry Gandechon¹ bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf Äthylalkohol die Bildung von Äthan konstatiert haben. Letzteres aber könnte aus primär entstandenem Äthylen durch Reduktion durch den in großen Mengen bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf Alkohol — gemäß den Angaben der gleichen Autoren — gebildeten Wasserstoff entstanden sein.

Einen merklichen Einfluß auf das gefundene spezifische Gewicht konnte die Bildung von Spuren von solchen gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die im Alkohol gelöst blieben, wohl nicht haben, zumal bei der Dichtebestimmung der Alkohol, wie früher ausgeführt, kurze Zeit ausgepumpt wurde, so daß eventuell der größte Teil auch dieser Gase entfernt wurde.

Zur Erklärung der beim ersten Radiumversuche nach dem Verdünnen mit Wasser auftretenden Opaleszenz mochte man zunächst an eine weitgehende Polymerisation solcher primär entstandener ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der durchdringenden Radiumstrahlung denken. Da indessen diese Erscheinung beim zweiten Radiumversuche nicht mehr beobachtet werden konnte, so dürfte sie wohl nur, wie schon oben bemerkt, darauf zurückzuführen sein, daß der Kautschukstopfen angegriffen wurde. Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist auch auf den abweichenden Befund in bezug auf die beim ersten Versuche entstandene Wassermenge kein allzu großes Gewicht zu legen.

¹ Comptes rendus, 151, 478, 1349.

Es wird somit in der durchdringenden Radiumstrahlung einerseits Wasser aus absolutem Alkohol abgespalten, andererseits aber letzterer, wohl unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes, zu Aldehyd und Säure oxydiert.

III. Die Einwirkung auf Malonsäure und Bernsteinsäure.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf ungefähr normale, wässrige Oxalsäurelösungen¹ konnte mit einem etwa 57 mg Radiummetall enthaltenden Präparat nach 214 Stunden bei 25° wohl eine kleine Abnahme des acidimetrisch bestimmten Titers um etwa 0·2% — 0·1 cm³ Barytlauge bei 44 cm³ Gesamtverbrauch — beobachtet werden, da aber bei weiterer Einwirkung auch von stärkeren Präparaten keine weitere Abnahme konstatiert werden konnte und der oxydimetrisch bestimmte Titer überhaupt unverändert blieb, so konnte eine Einwirkung jedenfalls noch nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

Nun war festgestellt worden,² daß im ultravioletten Lichte die Zersetzungsgeschwindigkeit der Malonsäure und Bernsteinsäure nur wenig größer als die der Oxalsäure ist. Bei der großen Analogie zwischen den Wirkungen, welche ultraviolettes Licht einerseits und die durchdringende Radiumstrahlung andererseits hervorbringen, war demnach auch nicht anzunehmen, daß mit letzterer bei der Malonsäure und der Bernsteinsäure sich ein wesentlich anderes Resultat als bei der Oxalsäure ergeben würde.

Immerhin erschien es von einigem Interesse, zu untersuchen, ob hier nicht vielleicht doch eine Abweichung von der Analogie vorlag oder ob tatsächlich ebenso wie bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte die Malonsäure auch hier keine größere Zersetzlichkeit zeigte, trotzdem sie ja zwei Carboxylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom enthält, wodurch bekanntlich beim Erhitzen ein leichtes Abspalten von Kohlendioxyd bedingt wird.

¹ Wiener Berichte, Bd. CXXI, 1393 (1912).

² Wiener Berichte, Bd. CXXII, 1913 (im Drucke).

Es wurden nun 150 g einer wässrigen Lösung von Malonsäure, von der je $4\cdot971\text{ cm}^3$ bei 25° mit Phenolphthalein als Indikator $57\cdot76$ und $57\cdot78$, im Mittel also $57\cdot77\text{ cm}^3$ einer $0\cdot0860$ normalen Barytlaug verbrauchten, entsprechend einem Gehalte von $0\cdot999$ Grammäquivalenten im Liter, in ein mit dem Präparat Nr. 37 beschicktes, zirka 180 cm^3 fassendes Pulverglas gebracht und durch 263 Stunden bei 5 bis 6° , vor Licht geschützt, in der Radiumkammer des Institutskeilers aufbewahrt. Die Lösung für den Blindversuch blieb gleichfalls vor Licht geschützt, aber bei Zimmertemperatur in einem ähnlichen Pulverglase stehen. Nach Ablauf der oben erwähnten Zeit wurden beide Lösungen im Thermostaten auf 25° erwärmt und je $4\cdot971\text{ cm}^3$ zur Titration mit obiger Barytlaug entnommen. Der Verbrauch betrug beim Blindversuche $57\cdot80$, beim Radiumversuche $57\cdot75$ und $57\cdot65$, im Mittel also $57\cdot70\text{ cm}^3$. Es wurde demnach zwar eine kleine Abnahme beobachtet, sie übersteigt indessen keineswegs die möglichen Versuchsfehler, da sie gegenüber dem ursprünglichen Verbrauche nur $0\cdot07$, gegenüber dem beim Blindversuche nur $0\cdot10\text{ cm}^3$, im Mittel also nur etwa $0\cdot15\%$ betrug. Es liegen also hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Oxalsäure. Falls überhaupt Einwirkungen stattfinden, sind sie jedenfalls äußerst gering und in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung und es findet, wie bei Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte, sicher keine wesentlich raschere Zersetzung der Malonsäure statt, wie man dies entsprechend obigen Ausführungen etwa hätte erwarten können.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer ungefähr halbnormalen wässrigen Bernsteinsäurelösung mit Benutzung des Präparates Nr. 36 angestellt. Vor Beginn des Versuches wurden für je $4\cdot971\text{ cm}^3$ der auf 25° erwärmten Lösung $30\cdot14$, beziehungsweise $30\cdot18$, im Mittel also $30\cdot16\text{ cm}^3$ obiger Barytlaug verbraucht, entsprechend einem Gehalte von $0\cdot5216$ Grammäquivalenten im Liter bei 25° . Nachdem die Lösung durch 238 Stunden, genau wie oben angegeben, aufbewahrt worden war, verbrauchten je $4\cdot971\text{ cm}^3$ der wieder auf 25° erwärmten Lösungen beim Blindversuche $30\cdot25\text{ cm}^3$, beim Radiumversuche dagegen $30\cdot07$ und $30\cdot09$, im Mittel also $30\cdot08\text{ cm}^3$.

Also auch hier ergab sich eine allerdings ganz geringfügige, die Versuchsfehler nicht übersteigende Abnahme, und zwar gegenüber dem Blindversuche um 0·17, gegenüber dem ursprünglichen Verbrauche um 0·08 cm^3 oder im Mittel von 0·4⁰/₀. Jedenfalls ist die Abnahme von der gleichen Größenordnung wie bei der Malonsäure. Darauf, daß die prozentische Abnahme hier sogar größer als dort erscheint im Gegensatze zu den Beobachtungen bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte, ist dagegen mit Rücksicht auf die außerordentlich große Unsicherheit der hier beobachteten Differenzen kein Gewicht zu legen.¹

Zum Vergleiche führe ich an, daß bei Bestrahlung von je 5 cm^3 Lösung in 8 cm Abstand von einer Quarzquecksilberlampe bei zirka normaler Malonsäure in etwa 90mal kürzerer Zeit eine ungefähr zehnmal größere Abnahme des Titers beobachtet wurde als hier, während die Wirkung bei zirka halbnormaler Bernsteinsäurelösung in 80mal kürzerer Zeit etwa viermal größer gefunden wurde als hier.² Demnach wäre das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten bei den zwei basischen Säuren von der gleichen Größenordnung wie bei den Jodiden.

Es wurden auch die Leitfähigkeiten der Lösungen der Blind- und der Radiumversuche bei der ursprünglichen und bei einigen geringeren Konzentrationen bei 25° gemessen und daraus die Dissoziationskonstante k berechnet mit Benutzung der Werte $\mu_\infty = 377$ für die Malonsäure und $\mu_\infty = 374$ für die Bernsteinsäure.³ Das Resultat ist in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben. Darin bedeutet, wie üblich, v die Anzahl Liter, in welchen ein Grammmolekül gelöst, α die spezifische, μ die molekulare Leitfähigkeit in reziproken Ohm. Die Werte für die jeweiligen ersten μ und v sind auf Grund der oben angegebenen Titrationen berechnet.

¹ Auch war die Lösung der Bernsteinsäure nur halb so konzentriert wie die der Malonsäure und das Präparat war stärker.

² Vgl. Wiener Berichte, Bd. CXXII, 1913 (im Drucke).

³ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 482 (3. Auflage).

Tabelle V.

Malonsäure, nicht bestrahlt; 4.971 cm^3 verbrauchen 28.90 cm^3
 0.0860 normale Barytlauge.

v	$\alpha \cdot 10^6$	μ	$\alpha \cdot 10^5$
4	7358 ± 2	28.44 ± 0.008	165
8	5186 ± 1	41.48 ± 0.01	170
16	3581 ± 1	57.30 ± 0.016	170
32	2439 ± 1	78.04 ± 0.02	168
Mittel..			168

Tabelle VI.

Malonsäure, bestrahlt; 4.971 cm^3 verbrauchen 57.70 cm^3
 Ba(OH)_2 .

v	$\alpha \cdot 10^6$		μ		$k \cdot 10^5$	
	I	II	I	II	I	II
2.004	10120 ± 4	—	20.28 ± 0.01	—	156	—
4.008	7287 ± 5	7400 ± 4	29.20 ± 0.02	29.64 ± 0.01	162	168
8.016	5050 ± 1	5180 ± 3	40.48 ± 0.01	41.52 ± 0.02	161	170
16.03	3508 ± 1	3570 ± 1	56.24 ± 0.02	57.22 ± 0.02	163	169
32.06	—	2432 ± 4	—	79.96 ± 0.12	—	163
64.12	—	1616 ± 2	—	103.6 ± 0.12	—	162
Mittel- werte..					161	166

Tabelle VII.

Bernsteinsäure, nicht bestrahlt; 4.971 cm^3 verbrauchen
 $30.16 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$.

v	$\alpha \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^2$	$k \cdot 10^7$
3.834	1492 ± 2	572.0 ± 0.8	620
7.668	1072 ± 1	821.8 ± 0.6	642
15.34	766.5 ± 0.5	1175 ± 1	665
30.68	539.2 ± 0.1	1653 ± 0.4	667
61.36	376.3 ± 1.2	2307 ± 1	661
122.7	260.4 ± 0.3	3193 ± 0.4	650
Mittel..			651

Tabelle VIII.

Bernsteinsäure, nicht bestrahlt; Blindversuch am Ende der Versuchsdauer. 4.971 cm^3 verbrauchen $30.25 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$.

v	$\alpha \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^2$	$k \cdot 10^7$
3.822	1502 ± 0.7	574.2 ± 3.0	622
7.644	1089 ± 0.5	832.4 ± 0.4	663
15.29	771.2 ± 0.2	1179 ± 0.4	671
30.58	542.5 ± 0.2	1658 ± 0.6	673
61.16	378.1 ± 0.7	2312 ± 4	666
Mittel..			659

Tabelle IX.

Bernsteinsäure, bestrahlt; 4.971 cm^3 verbrauchen im Mittel $30.08 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$.

v	$\alpha \cdot 10^6$		$\mu \cdot 10^2$		$k \cdot 10^7$	
	I	II	I	II	I	II
3.844	1499 ± 0.7	1484 ± 0.7	576.2 ± 0.2	570.2 ± 0.3	626	613
7.688	1088 ± 0.9	1086 ± 0.2	836.2 ± 0.6	835.0 ± 0.2	665	663
15.38	772.0 ± 0.2	771.6 ± 0.1	1187 ± 0.4	1186 ± 0.3	677	676
30.76	545.7 ± 0.1	—	1683 ± 0.3	—	689	
61.52	381.3 ± 1.0	—	2344 ± 6	—	682	
Mittelwerte..					668	651

Es ließ sich demnach kein die Versuchsfehler übersteigender Unterschied im spezifischen Leitvermögen zwischen den bestrahlten und den nicht bestrahlten unverdünnten Lösungen erkennen. Auch die aus den Messungen bei weiterer Verdünnung abgeleiteten Dissoziationskonstanten zeigen keinen wesentlichen Unterschied; allerdings ist bei der Berechnung der letzteren die Änderung des Titors bereits berücksichtigt.

Für die nicht bestrahlte Malonsäure erhält man im Mittel $k \cdot 10^5 = 168$, für die bestrahlte 164; für die nicht bestrahlte Bernsteinsäure wird im Mittel $k \cdot 10^7 = 655$, für die bestrahlte 661 gefunden.

Diese Zahlen stimmen angenähert innerhalb der Versuchsfehler untereinander sowie mit den in der Literatur angegebenen

Werten überein. Denn für die Malonsäure findet Ostwald¹ $k \cdot 10^5 = 158$, Walden² sowie White und Jones³ 163, Roth, Störmer und Wallasch⁴ 160, Bethmann⁵ 171; für die Bernsteinsäure finden White und Jones³ $k \cdot 10^7 = 655$.

IV. Einwirkung auf wässrige Silbernitratlösung.

120 g einer 0·250normalen Silbernitratlösung, die das spezifische Gewicht $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1\cdot03216$ zeigte (nach kurzem Auspumpen der Luft) und von der $10\cdot04 \text{ cm}^3$ (bei 25°) im Mittel $30\cdot72 \text{ cm}^3$ einer 0·0817normalen Rhodankaliumlösung verbrauchten, wurden in einem gedämpften, zirka 200 cm^3 fassenden Jenenser Erlenmeyerkolben, der mit eingeriebenem Glasstopfen versehen und mit dem Präparat Nr. 39 beschickt war, vor Licht geschützt, in der Radiumkammer des Institutskellers bei 3 bis 8° aufbewahrt. Nach 366 Stunden verbrauchten $10\cdot04 \text{ cm}^3$ der Versuchslösung $30\cdot71 \text{ cm}^3$ obiger Rhodanlösung; nach 3936 Stunden wurden für je $10\cdot04 \text{ cm}^3$ bei 25° , umgerechnet für eine Rhodanlösung vom oben angegebenen Gehalte, verbraucht: Beim Versuche mit dem Radiumpräparat $30\cdot75 \text{ cm}^3$, bei der in gleicher Weise, ebenfalls vor Licht geschützt, aber bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung des Blindversuches, $30\cdot70$ und $30\cdot75 \text{ cm}^3$. Eine titrimetrisch wahrnehmbare Abnahme des Silbergehaltes der bestrahlten Versuchslösung war also nicht eingetreten. Trotzdem hatte Reduktion der Silbernitratlösung stattgefunden. Denn nach der oben angegebenen Zeit waren sowohl die Wände des Versuchskolbens als auch die Wände der mit dem Radiumfläschchen beschickten Eprouvette, soweit letztere in die Lösung tauchte, mit einer feinen, fest haftenden grauen Schicht bedeckt⁶ und

¹ Z. Phys. Chem., 3, 241 (1889).

² Ebenda, 8, 433 (1891).

³ Am. Chem. Journ., 44, 159.

⁴ Vgl. Landolt, Tab. 4. Aufl., 1144.

⁵ Z. Phys. Chem., 5, 385.

⁶ Die Wände des Kolbens des Blindversuches zeigten nur eine ganz geringfügige Dunkelfärbung.

nach dem Filtrieren der Lösung zeigten sich auf dem Filter metallisch glänzende Silberfitterchen, deren Gewicht zu $0\cdot0018\text{ g}$ ermittelt wurde. Nach dem gründlichen Abwaschen noch anhaftender Reste von Silbernitratlösung wurde die erwähnte Schicht von den Wänden des Kolbens und der Eprouvette in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit verdünnter Salzsäure als Chlorsilber gefällt. Dessen Gewicht wurde zu $0\cdot0020\text{ g}$ bestimmt, entsprechend $0\cdot0015\text{ g}$ Silber. Es waren somit insgesamt durch Reduktion etwa $3\frac{1}{2}\text{ mg}$ Silber entstanden, demnach etwa 5 mg Silbernitrat zersetzt worden; das ist etwas mehr als ein Tausendstel der insgesamt vorhandenen zirka $4\cdot5\text{ g}$ Silbernitrat, die in den nach Entnahme der ersten Probe verbliebenen 110 g Lösung enthalten waren. Eine die Versuchsfehler übersteigende Änderung der Leitfähigkeit der bestrahlten Lösung gegenüber der des Blindversuches fand nicht statt.

Die Dichtenbestimmungen ergaben:

	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	
	Nicht ausgepumpt	Ausgepumpt
Blindversuch	1·03211	1·03221
Radiumversuch	1·03195	1·03211
Differenz	0·00016	0·00010

Entsprechend der beobachteten Silbernitratzersetzung beim Radiumversuche wird also auch das spezifische Gewicht der Lösung etwas kleiner als beim Blindversuche und beim Versuchsbeginn gefunden. Bei den nicht ausgepumpten Lösungen ist die Differenz etwas größer, da die Lösung vom Radiumversuche bei niedrigerer Temperatur aufbewahrt wurde als die des Blindversuches, daher konnte sie mehr Luft lösen, außerdem mochte sie noch einen Teil der bei der Reduktion des Silbernitrats entwickelten Gase gelöst haben. Jedenfalls enthielt die Radiumlösung, wie die kräftigere Gasentwicklung beim Verbinden mit der Luftpumpe, sowie die stärkere Bläschenbildung beim Erwärmen im Thermostaten auf 25° zeigten, mehr Gas als die Lösung des Blindversuches.

Die bestrahlte Lösung reagierte neutral und zeigte kein Reduktionsvermögen gegenüber Kaliumpermanganat.

Zusammenfassung.

Das Drehungsvermögen von etwa 200 cm^3 einer normalen wässrigen Traubenzuckerlösung erfährt unter dem Einflusse der durchdringenden Strahlung von etwa 106 mg RaCl_2 im Verlaufe von 2850 Stunden bei 5 bis 10° keine die Versuchsfehler übersteigende Änderung, was beweist, daß die diesbezüglich bei Rohrzuckerlösungen beobachteten Abnahmen auf Inversion durch die Wasserstoffionen der dort in der Radiumstrahlung gebildeten Säure zurückzuführen sind. Säurebildung tritt auch beim Traubenzucker ein, und zwar in stärkerem Maße als beim Rohrzucker und in größerer Menge, als sich durch die Wirkung des in der Strahlung entstandenen H_2O_2 erklären ließe. Absoluter Äthylalkohol wird unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung zu Aldehyd und Säure oxydiert, außerdem entsteht — und zwar zum größten Teile nicht durch Oxydation, sondern durch Abspaltung aus dem Alkohol — Wasser, dessen Bildung durch die angenäherte Übereinstimmung des Wassergehaltes im bestrahlten Alkohol nachgewiesen wird, wie er sich einerseits aus der Dichte, andererseits reaktionskinetisch auf Grund der Messung der Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure berechnen läßt.

Unter dem Einflusse der durchdringenden Strahlung von 245 mg RaCl_2 , beziehungsweise 187 mg RaCO_3 durch 10 bis 11 Tage bei 5 bis 6° ergibt sich eine ganz geringfügige, die Versuchsfehler noch nicht übersteigende Abnahme des Titers von Bernsteinsäure- und Malonsäurelösungen. Verglichen mit den diesbezüglichen Erscheinungen im ultravioletten Lichte wäre das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten von gleicher Größenordnung wie bei der Jodidzeretzung. Die Versuchsfehler überschreitende Änderungen der Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstanten der Bernstein- und Malonsäurelösungen treten durch obige Bestrahlung nicht ein.

Unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlung von 42 mg RaCl_2 wird von zirka 5 g AgNO_3 , die in viertelnormaler Lösung enthalten sind, in rund 4000 Stunden bei 3 bis 8° im Dunkeln etwa ein Tausendstel zu Silber reduziert.