

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XXXII.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 5. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf sterilisierte wässrige Rohrzuckerlösungen

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Ich konnte kürzlich¹ zeigen, daß die durchdringenden Radiumstrahlen die Abnahme des Drehungsvermögens von nicht sterilisierten wässrigen Rohrzuckerlösungen beschleunigen. Da aber in diesen Lösungen nach längerer Versuchsdauer stets Pilzbildung eintrat, sprach ich die Vermutung aus, es könnten die Resultate dadurch entstellt sein.

Es war daher wünschenswert, auch Versuche mit sterilisierten Zuckerlösungen anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde eine zirka normale Rohrzuckerlösung, die, wie in der bereits erwähnten Abhandlung beschrieben, bereitet worden war, durch längeres Erhitzen auf 100° sterilisiert und in kurz vorher gedämpfte mit der sterilisierten, heißen Zuckerlösung ausgespülte Glaskolben gefüllt, die bis an den Halsrand in einem kochenden Wasserbade steckten. In diese Kolben wurden nun rasch die die Radiumpräparate enthaltenden, zugeschmolzenen Eprouvetten gebracht, die noch vorher zum Zwecke der Sterilisierung durch

¹ A. Kailan, 4. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige organische Verbindungen und Reaktionen. Diese Berichte, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1385, 1912.

die Flamme eines Bunsenbrenners gezogen worden waren. Nachdem das Erhitzen im kochenden Wasserbade noch ganz kurze Zeit fortgesetzt worden war, wurden die Kolben mit sterilisierten Gummistopfen verschlossen und vor Licht geschützt durch mehrere Monate im Keller aufbewahrt. Daneben wurde noch mit der gleichen Zuckerlösung in ganz analoger Weise ein »Blindversuch« angestellt und der betreffende Kolben gleichfalls vor Licht geschützt, aber räumlich getrennt von den Versuchen mit Radiumpräparaten, aufbewahrt.

Die eben beschriebene Sterilisierung erwies sich als ausreichend zur Verhinderung von Pilzbildung, von der nach nahezu vier Monaten noch keine Spur zu beobachten war.

Beim Versuche Nr. 1 wurde ein zirka 100 cm^3 fassender Jenenser Erlenmeyer-Kolben mit etwa 80 cm^3 Zuckerlösung gefüllt, bei dem Versuche Nr. 2 und beim Blindversuche je zirka 200 cm^3 fassende Rundkolben mit je zirka 160 cm^3 Lösung.

Nach 2832 Stunden wurde im Vierdezimeterrohre des auch bei meinen früher beschriebenen Versuchen benützten Laurent'schen Halbschattenapparates das Drehungsvermögen der zu dem Zwecke vorher auf 20° erwärmten Lösungen bestimmt. Außerdem wurden je 50 cm^3 der Zuckerlösungen mit 0.0859 normaler Barytlauge unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator titriert.

Das Resultat dieser Bestimmungen ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Die benützten Radiumpräparate sind in meiner Mitteilung Nr. 3¹ beschrieben. Die unter α_D angeführten Werte sind das Mittel aus je 10 bei je 2 um 180° verschobenen Einstellungen gemachten Ablesungen.

¹ A. Kailan, 3. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige anorganische Verbindungen. Diese Berichte, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1353, 1912.

Tabelle.

Zirka normale Rohrzuckerlösung. Versuchstemperatur 12 bis 14°.

Versuch-Nr.	Radiumpräparat	Drehungswinkel α_D nach 2830 Stunden bei 20°	Differenz gegen Blindversuch	Entsprechend % Inversion	Verbrauch an cm^3 0·0859 n. Ba(OH) ₃ für 50 cm^3 Lösung
1	Nr. 6	90°16 ^m ± 3 ^m	-2° 42 ^m	2·20%	0·6
2	»Kopf«	90°58 ^m ± 5 ^m	-2°	1·60%	0·45
	Blindversuch	92°58 ^m ± 5 ^m	—	—	0·03

Ebenso wie in den nicht sterilisierten Rohrzuckerlösungen bewirken die durchdringenden Radiumstrahlen also auch in den sterilisierten sowohl Abnahme des Drehungsvermögens als auch Säurebildung. Doch sind beiderlei Wirkungen bei den sterilisierten Lösungen wesentlich geringer als bei den nicht sterilisierten.¹ Denn während in letzteren — bei normaler Zuckerkonzentration — bereits nach 500 bis 700 Stunden eine Abnahme des Drehungsvermögens von über 3° im Vierdezimeterrohre beobachtet werden konnte, entsprechend einer Inversion von etwa 2·6%, finden wir hier nach etwa 2800 Stunden nur eine Abnahme von 2·7°, beziehungsweise 2·0°, entsprechend einer Inversion von 2·2%, beziehungsweise 1·6%.

Auch die Säurebildungsgeschwindigkeit ist in sterilisierten Zuckerlösungen geringer als in nicht sterilisierten, doch ist hier der Unterschied immerhin geringer als bei der Abnahme des Drehungsvermögens: Für 42 cm^3 einer nichtsterilisierten normalen Zuckerlösung wurden nach 890 Stunden 0·35 cm^3 (beziehungsweise als Differenz gegen den entsprechenden Blindversuch 0·25 cm^3) zirka 0·08 normaler Lauge verbraucht,

¹ Selbst wenn man berücksichtigt, daß bei den Versuchen mit nicht sterilisierten Lösungen die Versuchstemperatur 3 bis 4° höher als bei den mit sterilisierten Lösungen war. Denn diesem Temperaturunterschiede hätte wohl höchstens eine Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit um 50% entsprochen. Für die Geschwindigkeit der in der Radiumstrahlung — eventuell über H₂O₂ — erfolgenden Säurebildung käme dieser geringe Temperaturunterschied wohl überhaupt nicht in Betracht.

also für 50 cm^3 Lösung etwa 0.42 cm^3 (beziehungsweise 0.30), während hier der Verbrauch nach mehr als dreimal so langer Zeit nur 0.6 und 0.45 cm^3 betrug.

Da bei Versuch Nr. 2 ein größerer Kolben und etwa die doppelte Flüssigkeitsmenge verwendet wurde als bei Nr. 1 — die beiden Präparate waren ungefähr gleich stark — war sowohl die Abnahme des Drehungsvermögens als auch die Säurebildung geringer als bei Nr. 1.

Nach der bereits bei den Versuchen mit nicht sterilisierten Lösungen besprochenen Annahme, daß nur ein Mol Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation irgend eines Spaltproduktes, beziehungsweise einer Verunreinigung des Rohrzuckers zu einer einbasischen Säure erforderlich sein sollte, könnte sich nach der von mir ermittelten Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd in der Radiumstrahlung¹ unter den Versuchsbedingungen in den rund 2800 Stunden pro Liter etwa $\frac{1}{1000}$ ² Mol einer solchen Säure bilden, was pro 50 cm^3 Lösung einem Verbrauche von etwa 0.58 cm^3 0.0859 normaler Barytlauge entsprechen würde, während wenigstens in angenäherter Übereinstimmung damit 0.6 , beziehungsweise 0.45 cm^3 verbraucht wurden. Bei den nicht sterilisierten Lösungen war der Gesamtverbrauch dagegen größer als der so berechnete und nur wenn man bloß die Differenz gegen den Blindversuch berücksichtigte, dem berechneten Verbrauche angenähert gleich.³

¹ Vergl. meine Mitteilung Nr. 3.

² Wenn man unter den Versuchsbedingungen für die Bildungsgeschwindigkeit des H_2O_2 unter dem Einflusse der Radiumstrahlen pro Stunde und 50 cm^3 Lösung das Entstehen einer 4 mm^3 0.01 normaler KMnO_4 -Lösung äquivalenten H_2O_2 -Menge annimmt; bei der analogen Überschlagsrechnung bei den Versuchen mit nicht sterilisierten Zuckerlösungen wurde in erster Annäherung mit rund 5 mm^3 pro Stunde gerechnet, doch erscheint zumal bei der sehr viel längeren Versuchsdauer hier der niedrigere Wert als der wahrscheinlichere, wie auch aus der Betrachtung der Tabellen bei den über die H_2O_2 -Bildung angestellten Versuchen hervorgeht.

³ Verbraucht 0.25 cm^3 , berechnet 0.25 cm^3 , beziehungsweise, wenn man mit 4 mm^3 pro Stunde (vergl. Anm. 2 vorige Seite) rechnet, 0.20 cm^3 .

Wir wollen nun wieder analog wie bei den früheren Versuchen eine Überschlagsrechnung anstellen über die Menge Rohrzucker, welche durch die am Schlusse der Versuche titrimetrisch festgestellte Säuremenge invertiert worden sein konnte. Danach war nach 2832 Stunden $\frac{1}{1000}$, beziehungsweise $\frac{1}{1300}$ Mol Säure pro Liter vorhanden. Im Mittel während der Versuchszeit also etwa $\frac{1}{2000}$, beziehungsweise $\frac{1}{2600}$ Mol. Nun wäre bei der Versuchstemperatur von 12 bis 14° die Inversionsgeschwindigkeit etwa dreimal kleiner als bei 25°. Nehmen wir nun den Dissoziationsgrad der entstandenen Säure in dieser Verdünnung etwa ebensogroß an wie den von halbnormaler Salzsäure bei 25°, so wäre in unserem Falle während 2832 Stunden ebensoviel Zucker invertiert worden, wie von halbnormaler Salzsäure bei 25° in einer 3×1000 , beziehungsweise 3×1300 mal kürzeren Zeit, also in 57, beziehungsweise 44 Minuten. In dieser Zeit aber würden¹ 23·6%, beziehungsweise 18·8% unter den erwähnten Bedingungen invertiert worden sein. Nun entsprechen bei 20° jedem Grade Rechtsdrehung nach völliger Inversion 0·34° Linksdrehung. Demnach würde obige Inversion bei einem Anfangsdrehungsvermögen von etwa 93° einer Abnahme von 29°, beziehungsweise 23° entsprechen, während die tatsächlich beobachtete Abnahme etwa zehnmal kleiner ist.

Man würde also für diese Säure einen wesentlich geringeren Dissoziationsgrad bei obiger Verdünnung annehmen müssen, als der Rechnung zugrunde gelegt wurde.²

Jedenfalls sieht man, daß die am Schlusse der Versuche ermittelte Säuremenge völlig ausreichen würde zur Erklärung der beobachteten Abnahme des Drehungsvermögens durch die

¹ Vergl. meine Mitteilung Nr. 4, l. c.

² Da Essigsäure in obiger Verdünnung bereits zu etwa 20% dissoziiert ist, müßte die in Rede stehende Säure noch schwächer als Essigsäure sein. Sollte daher der Alkaliverbrauch durch das Vorhandensein einer einzigen Säure bedingt sein, so kann es sich jedenfalls nicht um die weit stärkere Zuckersäure handeln, deren Entstehung direkt aus Rohrzucker, also vor erfolgter Inversion, die sie doch erst bewirken sollte, ja auch nicht sehr wahrscheinlich ist.

von dieser Säure bewirkte Inversion. Daß Inversion tatsächlich eingetreten war, erkennt man daran, daß die bestrahlte Zuckermenge Fehling'sche Lösung reduzierte und zwar stimmt die dem Verbrauche an letzterer entsprechende Invertzuckermenge mit der aus der Abnahme des Drehungsvermögens berechneten überein.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die durchdringenden Radiumstrahlen auch in sterilisierten Rohrzuckerlösungen Abnahme des Drehungsvermögens und Säurebildung bewirken. Jedoch ist insbesondere die Abnahme des Drehungsvermögens weit geringer als in nicht sterilisierten Rohrzuckerlösungen.

Die so entstehende Säure dürfte verhältnismäßig schwach dissoziiert sein, ihre Menge wäre aber trotzdem völlig ausreichend zur Erklärung der beobachteten Abnahme des Drehungsvermögens durch die von ihren Wasserstoffionen bewirkte Inversion.

Die bestrahlten Rohrzuckerlösungen reduzieren Fehling'sche Lösung und die aus dem Verbrauche an letzterer ermittelte Menge an entstandenem Invertzucker stimmt ungefähr mit der aus der Abnahme des Drehungsvermögens berechneten überein.
