

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LX.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässerige Fumar- und Maleinsäurelösungen

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1914.)

Kürzlich¹ konnte ich den Nachweis erbringen, daß sich im Licht einer Quarzquecksilberlampe in wässerigen Lösungen von Fumar- und Maleinsäure sowohl in Quarz- als auch in Glasgefäßen ein von beiden Seiten — in Quarzgefäßen bei der gewählten Versuchsanordnung schon nach etwa 48 Stunden — erreichbares Gleichgewicht einstellt, das sich als abhängig von der Konzentration erweist und bei 45 bis 50° in 0·02-, 0·05-, beziehungsweise 0·2molaren Lösungen bei 28, 25, beziehungsweise 21% Fumarsäure liegt. Dagegen konnte eine Abnahme des Gesamtsäuregehaltes der wässerigen Lösungen, entsprechend einer Zersetzung, ähnlich wie ich sie früher² bei einigen gesättigten zweibasischen Säuren beobachtet hatte, bei einer Bestrahlungsdauer bis zu 48 Stunden nicht wahrgenommen werden. Gleichzeitig stellte ich auch Beobachtungen über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Fumar- und Maleinsäurelösungen an, die nachstehend wiedergegeben sind.

Je 150 *cm*³ dieser Lösungen, die aus den auch bei meiner Untersuchung über die Wirkung des ultravioletten Lichtes

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 87, 333 (1914).

² Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 122, II a, 751 (1913).

verwendeten Kahlbaum'schen Präparaten bereitet worden waren, wurden in mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen gedämpften Jenenser Erlenmeyer-Kolben von zirka 200 cm^3 Inhalt zusammen mit den in Eprouvetten eingeschmolzenen, die Radiumpräparate »Kopf«, beziehungsweise Nr. 17 enthaltenden Fläschchen in der Radiumkammer des Institutskellers aufbewahrt. In einem Abstände von 30 bis 40 cm davon standen gleiche Kolben, die mit ebenfalls je 150 cm^3 der Säurelösungen gefüllt waren, aber kein Radiumpräparat enthielten, als Blindversuche. Von Zeit zu Zeit wurden nun sowohl von den Lösungen der letzteren als auch von denen der Radiumversuche je 30 bis 40 cm^3 entnommen und im Thermostaten auf 25° erwärmt. Sodann wurden davon zunächst $20\cdot04\text{ cm}^3$ mit $0\cdot07796$ normaler Barytlauge¹ und Phenolphthalein als Indikator titriert. Der Verbrauch an Kubikzentimetern dieser Lauge findet sich in den nachstehenden Tabellen unter a , während A die daraus berechnete Anzahl vorhandener Grammkübel zweibasischer Säure pro Liter wiedergibt. Weitere $10\cdot02\text{ cm}^3$ der Säurelösungen wurden in ein Arrhenius'sches Widerstandsgefäß gebracht, das sich in einem auf 25° eingestellten Ostwald'schen Thermostaten befand, worauf nach der Kohlrausch'schen Methode die Leitfähigkeit bei dieser und noch bei zwei weiteren Konzentrationen, und zwar stets mit je vier bis sechs verschiedenen Rheostaten-einstellungen bestimmt wurde. Aus den so erhaltenen Mittelwerten erfolgte die Berechnung der in den Tabellen für das molekulare Leitvermögen μ_v (in reziproken Ohm) angegebenen Zahlen.

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers — spezifische Leitfähigkeit 10^{-6} reziproke Ohm — blieb wie in meiner Untersuchung über die Einwirkung des ultravioletten Lichtes unberücksichtigt. Aus den drei für μ_v erhaltenen Werten wurde bei den Radiumversuchen in der in der eben genannten Abhandlung besprochenen Weise eine dreikonstantige Formel

¹ Bei den späteren Versuchen wurde eine etwas schwächere Lauge verwendet; in den Tabellen ist der Verbrauch durchwegs auf obige Lauge umgerechnet.

abgeleitet, mit deren Hilfe die auf die Konzentration des jeweiligen Blindversuches umgerechneten μ'_v gefunden wurden.

Nun konnte ich in meiner mehrfach erwähnten Abhandlung zeigen, daß bei 0·02132-, beziehungsweise 0·01066-molarer Gesamtkonzentration für jedes Prozent, das von der einen Säure in die andere umgewandelt wird, die molekulare Leitfähigkeit sich angenähert um 1·314, beziehungsweise 1·456 reziproke Ohm ändert. Aus den Differenzen zwischen den μ'_v und den jeweiligen μ_v der entsprechenden Blindversuche wurden dann, da diese letzteren μ_v während der ganzen Versuchsdauer innerhalb der möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben waren, mit Hilfe obiger Zahlen die Prozente Malein-, beziehungsweise Fumarsäure, die entstanden waren, berechnet. Diese Werte sind in den Tabellen unter $M^0/\%$ und $F^0/\%$ angegeben, während man unter t die Zeit seit Versuchsbeginn in Stunden, unter $\frac{M^0/\%}{t}$ und $\frac{F^0/\%}{t}$ die stündliche prozentische Umwandlung und unter ϑ die Temperatur im Moment der Probeentnahme findet.

Das Präparat »Kopf« enthält, wie schon in früheren Abhandlungen erwähnt, 80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radiumbariumchlorid, das Präparat 17 110·4 mg Radiummetall in 392·8 mg Radiumbariumchlorid, alles bezogen nach der γ -Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard.

Das Volumen der Säurelösungen, mit dem diese Präparate in Berührung standen, verringerte sich infolge der Probenentnahme während der Versuchsdauer von ursprünglich 150 cm^3 auf etwa 50 cm^3 .

Tabelle I.
 Ursprünglich 0·02136 molare Maleinsäurelösung.

Blindversuch				Versuch mit Präparat »Kopf« (80·5 mg Radiummetall)							
z	β°	a	A	μ_v	β°	a	A	μ_v	μ'_v	$\%_0 F$	$\frac{\%_0 F}{t} \cdot 10^4$
0	.	10·98	0·02136	202·1
	.	.	0·01068	244·7
	.	.	0·00534	287·5
1128	2·6	10·98	0·02136	201·2	3·2	10·90	0·02121	195·5	195·2	4·6	4·8
	.	.	0·01068	246·2	.	.	0·01060	239·1	238·9	5·0	
	.	.	0·00534	287·9	.	.	.	0·00530	277·3	.	.
1704	4·9	10·97	0·02135	201·2	5·2	10·72	0·02087	195·6	194·5	5·1	5·35
	.	.	0·01067	244·8	.	.	0·01044	237·4	236·7	5·6	
	.	.	0·00534	285·6	.	.	.	0·00522	277·3	276·6	.
3024	10·0	10·99	0·02139	201·9	10·1	10·34	0·02014	190·6	187·9	10·7	11·3
	.	.	0·01070	243·9	.	.	0·01007	230·6	226·6	11·9	
	.	.	0·00535	284·7	.	.	.	0·00504	269·1	267·2	.

Tabelle II.
 Ursprünglich 0·02107 molare Fumarsäurelösung.

		Blindversuch					Versuch mit Präparat Nr. 17 (110·4 μ g Radiummetall)					
z	ϑ°	a	A	μ_v	ϑ°	a	A	μ_v	μ'_v	μ_v	μ'_v	$\frac{0_{10}M}{t} \cdot 10^4$
0	.	10·83	0·02107	72·90
	.	.	0·01054	99·00
	.	.	0·00527	133·3
406	6·3	10·83	0·02107	72·74	6·7	10·76	0·02094	73·27	.	73·09	0·3	0·3
	.	.	0·01054	98·78	.	.	0·01047	99·48	.	99·21	0·3	0·3
	.	.	0·00527	132·0	.	.	0·00524	132·6	.	132·3	.	.
1630	.	10·82	0·02106	72·90	2·0	10·46	0·02036	74·9	74·0	74·0	0·8	0·8
	.	.	0·01053	98·50	.	.	0·01018	102·1	100·8	100·8	1·6	1·6
	.	.	0·00527	131·9	.	.	0·00509	135·0	134·4	134·4	.	.
2254	.	10·82	0·02106	72·45	5·3	10·34	0·02012	75·92	74·59	74·59	1·6	1·6
	.	.	0·01053	98·78	.	.	0·01006	102·0	99·90	99·90	0·8	0·8
	.	.	0·00527	132·1	.	.	0·00503	135·5	133·4	133·4	.	.
3216	.	10·83	0·02107	72·57	9·3	9·98	0·01941	78·22	75·83	75·83	2·5	2·5
	.	.	0·01054	98·78	.	.	0·00971	104·9	101·1	101·1	1·6	1·6
	.	.	0·00527	131·6	.	.	0·00485	138·9	135·2	135·2	.	.

Man erkennt aus obiger Zusammenstellung, daß bei den nur schwacher γ -Strahlung ausgesetzten Lösungen der Blindversuche Titer- und Leitvermögen innerhalb der möglichen Versuchsfehler konstant bleiben und letzteres mit den in der früheren Abhandlung dafür mitgeteilten Werten befriedigend übereinstimmt. Bei den Radiumversuchen ändern sich dagegen sowohl Titer als auch Leitfähigkeit. Besonders auffallend ist die Abnahme des ersteren. Denn, wie eingangs erwähnt, war bei Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe in einem Abstand von 8 *cm* und bei einer Dauer bis zu 48 Stunden davon nichts wahrzunehmen, obwohl doch bei den bisher von mir untersuchten Reaktionen selbst in dem Falle, wo das Verhältnis für die Radiumstrahlenwirkung am günstigsten gefunden worden war — bei der Bildung von Wasserstoff-superoxyd —, unter meinen Versuchsbedingungen mit der Quarzquecksilberlampe in einer hundertmal kürzeren Zeit etwa dieselbe Wirkung wie mit den von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen zirka 0·1 *g* Radiummetall enthaltender Präparate erzielt wurde, während in Fällen, die hier eher zum Vergleich herangezogen werden müßten, das Verhältnis für die Radiumstrahlenwirkung noch weit ungünstiger ist. So konnte ich zeigen,¹ daß die Abnahme des Alkaliverbrauches von Bernsteinsäurelösungen unter der Wirkung des ultravioletten Lichtes in einer achtzigmal kürzeren Zeit viermal so groß ist wie unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung und bei der Malonsäure wird mit ultraviolettem Licht in einer neunzigmal kürzeren Zeit sogar ein zehnmal so großer Effekt erzielt wie mit den Radiumstrahlen.

Auffallend ist ferner, daß die Titerabnahme bei der Fumarsäure etwas größer als bei der Maleinsäure ist (nach je zirka 3000 Stunden 8% gegen 6%), während Daniel Berthelot und Henry Gaudechon² gefunden haben, daß im ultravioletten Lichte unter ihren Versuchsbedingungen die letztere Säure wesentlich rascher zersetzt wird als die erstere, da sie in der gleichen Bestrahlungszeit 5·5mal mehr Gas,

¹ Sitzungsberichte d. Wien. Akad. d. Wiss., 122, II a, p. 896 (1913).

² Compt. rend., 152, 262 (1911).

das in beiden Fällen aus neun Zehnteln CO_2 und einem Zehntel CO bestand, lieferte.

Es zeigt sich somit hier eine gewisse Abweichung von der sonst vielfach beobachteten Analogie zwischen den Wirkungen des ultravioletten Lichtes und denen der Radiumstrahlen.

Andrerseits nimmt aber auch unter dem Einfluß der letzteren wie unter dem des ersteren die molekulare Leitfähigkeit der Maleinsäurelösung ab, die der Fumarsäurelösung dagegen zu. Dies kann wohl in einfachster Weise durch die Annahme erklärt werden, daß sich auch hier eine gegenseitige Umwandlung der beiden Stereoisomeren vollzieht. Während jedoch im ultravioletten Lichte unter meinen Versuchsbedingungen praktisch nur diese Umwandlung vor sich geht, somit, wie ich zeigen konnte, die jeweilige Zusammensetzung des Gemisches sich aus deren molekularer Leitfähigkeit berechnen läßt, trifft dies im vorliegenden Falle wegen der eben erwähnten Titerabnahme nur dann genau zu, wenn letztere bloß auf die Bildung nichtleitender Verbindungen, etwa von Aldehyden oder Dialdehyden zurückzuführen ist oder auch auf gänzliche Zerstörung der $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ -Moleküle, nicht aber auf Entstehung einbasischer Säuren. Nun haben D. Berthelot und H. Gaudechon¹ gezeigt, daß zweibasische Säuren bei ultravioletter Bestrahlung unter CO_2 -Abgabe zunächst in einbasische Säuren übergehen, welche letzteren dann weiter in CO_2 , CO , Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe zerfallen. In Analogie damit könnte man die beobachtete Titerabnahme auch hier durch Abspaltung von CO_2 und Bildung einer einbasischen Säure, etwa der Acrylsäure, erklären. Indessen zeigen die einer zirka 3000stündigen Einwirkung der Radiumstrahlen ausgesetzten Säurelösungen ein starkes Reduktionsvermögen gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, während bei den gleichlang daneben aufbewahrten Lösungen der beiden Blindversuche keine Reduktion zu beobachten war. Es muß also ein Teil der Titerabnahme durch Sauerstoffabspaltung aus der Säure und Aldehyd-

¹ L. c.

eventuell Aldehydsäurebildung erklärt werden. Da es sich indessen hier nur um eine Umwandlung von wenigen Prozenten in zirka $\frac{1}{50}$ molaren Lösungen — wesentlich höhere Konzentrationen sind durch die geringere Löslichkeit der Fumarsäure, zumal bei der niedrigen Versuchstemperatur (bis zu 2°), ausgeschlossen — handelte, so waren die schließlich davon zur Verfügung stehenden Mengen viel zu gering, als daß sich die Nebenprodukte der Reaktion hätten identifizieren lassen. Auch die ausgeführte Analyse des Silbersalzes lieferte aus dem gleichen Grunde keine Entscheidung; denn die Abweichungen der gefundenen Silbergehalte gegenüber dem für $C_4H_2O_4Ag_2$ berechneten lagen zwar im richtigen Sinne, überstiegen jedoch in Anbetracht der geringen zur Analyse verwendeten Mengen nicht die möglichen Versuchsfehler.

Wir wollen nun zunächst an den jeweils letzten Bestimmungen die Berechnung der bis dahin entstandenen Fumar-, beziehungsweise Maleinsäuremengen unter der Annahme durchführen, daß die gesamte Titerabnahme durch Bildung von Acrylsäure bedingt sei. Im voraus läßt sich sagen, daß, da die Acrylsäure eine so schwache Säure ist, daß ihre molare Leitfähigkeit weit weniger als halb so groß ist als die der Fumar- oder gar Maleinsäure, das Entstehen von Acrylsäure in der ursprünglich reinen Maleinsäurelösung einen größeren Gehalt an Fumarsäure vortäuschen wird, als der tatsächlich erfolgten Umwandlung entspricht; letztere wird also kleiner sein, als die in der Tabelle I dafür mitgeteilten Werte angeben. Umgekehrt wird der in den ursprünglich reinen Fumarsäurelösungen durch die Bildung der Acrylsäure bedingte Rückgang des molekularen Leitvermögens durch einen Teil der entstandenen Maleinsäure kompensiert werden müssen, so daß also die tatsächlich entstandene Menge dieser Säure größer sein wird, als die in der Tabelle II aus dem Zuwachs des molekularen Leitvermögens berechnete Zahl angibt.

Bei dieser Berechnung wollen wir die Zurückdrängung der Dissoziation der Acrylsäure durch die gleichzeitige Anwesenheit des großen Überschusses der viel stärkeren

Fumar-, beziehungsweise Maleinsäure berücksichtigen, wobei aber die ja relativ geringe bereits erfolgte gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Säuren vernachlässigt werden soll und ebenso die durch die Anwesenheit der geringen Mengen der viel schwächeren Acrylsäure bedingte Zurückdrängung der Dissoziation der beiden zweibasischen Säuren. Nun waren nach 3024 Stunden in der Lösung des Radiumversuches der Tabelle I im Liter bei 25° insgesamt noch 0·04028 Säuregrammäquivalente zugegen gegenüber den ursprünglich vorhandenen 0·04272; der Rückgang beträgt somit 0·00244 Grammäquivalente und nach obiger Annahme müssen daher ebensoviele Mole Acrylsäure entstanden und daneben noch 0·01892 Mole zweibasischer Säure vorhanden gewesen sein, die wir, wie oben bemerkt, unter Vernachlässigung der relativ geringen Umwandlung in Fumarsäure als reine Maleinsäure annehmen wollen. Nun lassen sich für diese, die halbe und die Viertelkonzentration mit Hilfe des von mir kürzlich¹ für die Dissoziationskonstante der Maleinsäure bei 25° gefundenen Wertes $k = 0·0133$ die Dissoziationsgrade 0·5576, 0·6755 und 0·7824 berechnen. Mit Benutzung des von Ostwald² für die Dissoziationskonstante der Acrylsäure bei 25° angegebenen Wertes $k = 0·000056$ findet man dann, daß die Dissoziationsgrade der gleichzeitig anwesenden 0·00244, 0·00122, 0·00061 Mole Acrylsäure 0·005, 0·009, 0·015 betragen müssen. Nimmt man als Grenzleitfähigkeit für die Acrylsäure bei 25° den gleichen Wert wie für die Propionsäure, nämlich $\mu_\infty = 377$ an, so läßt sich der Anteil der Acrylsäure an der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der bestrahlten Lösung berechnen und nach Abzug desselben der auf die 0·01892, 0·00946, 0·00483 Mole des Malein-Fumarsäuregemisches entfallende Rest. Für die μ_v dieses Gemisches findet man dann 202·8, 245·0, 285·7 und durch Reduktion auf die Konzentrationen des Blindversuches von 0·02139 usw. Molen pro Liter erhält man dann die $\mu'_v = 197·0, 236·6, 281·5$. Aus dem ersten dieser Werte

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 87, 333 (1914).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 24, 1106 (1891).

berechnet sich in der oben besprochenen Weise ein Gehalt von 3·7%, aus dem zweiten ein solcher von 5·0% Fumarsäure. Im Mittel hätten sich somit unter dem Einfluß der Radiumstrahlen in 3024 Stunden 4·4% Maleinsäure in Fumarsäure umgewandelt oder $15 \cdot 10^{-4}\%$ pro Stunde; der Wert ist also nur halb so groß wie der in der Tabelle I angegebene.¹

Die Durchführung der analogen Rechnung für die letzte Bestimmung der Tabelle II liefert mit dem von mir jüngst² für die Dissoziationskonstante der Fumarsäure bei 25° ermittelten Werte $k = 0 \cdot 000983$ für die Konzentrationen 0·01775, 0·00888, 0·00444 die Dissoziationsgrade 0·2093, 0·2820, 0·3728, während sich für die Dissoziationsgrade der daneben vorhandenen 0·00332, 0·00166, 0·00083 Mole Acrylsäure die Werte 0·015, 0·022, 0·032 ergeben. Daraus findet man für die μ_v des Gemisches der zweibasischen Säuren 84·45, 113·9, 149·0 und für $A = 0 \cdot 02107$ usw. $\mu'_v = 79 \cdot 17, 105 \cdot 65, 141 \cdot 7$. Aus dem ersten Werte berechnet sich ein Gehalt von 5·0%, aus dem zweiten ein solcher von 4·7% Maleinsäure, im Mittel also 4·9% oder $15 \cdot 10^{-4}\%$ pro Stunde,³ also mehr als doppelt so viel, als in der Tabelle angegeben ist.

Für die beiden übrigen Bestimmungen der Tabelle I erhält man in analoger Weise: nach $t = 1128$, $F^0\% = 3 \cdot 9$ und 4·4, im Mittel 4·1, entsprechend $\frac{F^0\%}{t} = 37 \cdot 10^{-4}$; nach $t = 1705$, dagegen nur $F^0\% = 2 \cdot 2$ und 3·6, im Mittel 2·9 entsprechend $\frac{F^0\%}{t} = 17 \cdot 10^{-4}$, also sogar eine scheinbar geringere Umwandlung als nach der um 577 Stunden kürzeren Einwirkungsdauer bei der vorausgegangenen Bestimmung, was schon darauf hinweist, daß die der Rechnung zugrunde

¹ Berücksichtigung obiger Vernachlässigungen — reine Maleinsäure statt solcher mit 6% Fumarsäuregehalt und Außerachtlassung der geringfügigen Zurückdrängung ihres Dissoziationsgrades durch die Acrylsäure — müßte den Wert noch um eine Kleinigkeit erhöhen.

² L. c.

³ Berücksichtigung der ersten der beiden gemachten Vernachlässigungen würde eine kleine Erhöhung, Berücksichtigung der zweiten eine kleine Erniedrigung des Wertes zur Folge haben.

gelegte Annahme, die ja bei der mit wachsender Versuchsdauer steigenden Titerabnahme sich immer mehr bemerkbar machen muß, eine extreme war.

Analog erhält man für die Umwandlung der Fumar- in die Maleinsäure (Tabelle II): für $t = 1630$, $M^0_0 = 1.42$ und 1.46 , im Mittel 1.44 , entsprechend $\frac{M^0_0}{t} = 9 \cdot 10^{-4}$, für $t = 2254$, $M^0_0 = 3.0$ und 1.9 , im Mittel 2.5 , entsprechend $\frac{M^0_0}{t} = 11 \cdot 10^{-4}$. Die Geschwindigkeit für die Umwandlung der Fumar- in die Maleinsäure würde sich also selbst für diese extreme Annahme nur für die jeweils letzten Bestimmungen als angenähert gleichgroß wie die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion ergeben, für alle anderen Bestimmungen aber als wesentlich kleiner.

Nun zeigten, wie bemerkt, beide Lösungen starkes Reduktionsvermögen; es muß daher ein Teil der Titerabnahme durch Aldehydbildung bedingt, demnach jedenfalls weniger Acrylsäure vorhanden gewesen sein, als bei obiger Rechnung angenommen wurde. Dadurch müssen die Prozente durch Umwandlung entstandener Fumarsäure eine Erhöhung, die der Maleinsäure eine Erniedrigung erfahren, also beide Werte sich den in den Tabellen angegebenen nähern. Entsteht nicht Aldehyd selbst, sondern Aldehydsäure, so muß, da letztere zweifellos stärker als die Acrylsäure ist, wenn ein Teil der letzteren durch die erstere ersetzt wird, der Rückgang des molekularen Leitvermögens geringer sein, also bei der Umwandlung von Malein- in Fumarsäure weniger von letzterer vorgetäuscht werden, somit muß der wirklich entstandene Anteil an Fumarsäure größer als der hier berechnete sein, also sich gleichfalls dem in der Tabelle angegebenen Werte nähern. Umgekehrt wird beim Übergang von Fumar- in Maleinsäure der durch die letztere zu kompensierende Rückgang der Leitfähigkeit kleiner sein, daher auch die tatsächlich entstandene Menge Maleinsäure kleiner als die hier berechnete, demnach wird auch dieser Wert sich dem in der Tabelle angegebenen nähern müssen.

Wäre der Rückgang des Titers nur auf die Bildung von Malein-, beziehungsweise Fumaraldehydsäure zurückzuführen und diese so starke Säuren, daß ihre molekulare Leitfähigkeit mehr als halb so groß wie die der Malein-, beziehungsweise Fumarsäure wäre, dann wäre noch mehr Fumar- und noch weniger Maleinsäure entstanden, als den in den Tabellen angegebenen Werten entspricht. Obige Annahme ist aber äußerst unwahrscheinlich, somit dürften die wahren Beträge der Umwandlung zwischen den hier berechneten und den in den Tabellen angegebenen liegen.¹

Es dürfte also die Geschwindigkeit der unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen erfolgenden Umwandlung von Malein- in Fumarsäure größer als die Geschwindigkeit des umgekehrten Vorganges sein. Im Gegensatz

¹ Es ist anzunehmen, daß etwa intermediär entstandenes Wasserstoff-superoxyd verbraucht wird zur Oxydation eines Teiles des gebildeten Aldehyds, und zwar nur eines Teiles davon, da ja schließlich gemäß dem beobachteten Reduktionsvermögen noch Aldehyd vorhanden sein muß. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß daneben noch Wasserstoffsuperoxyd im Sinne der Gleichung $C_4H_4O_4 + H_2O_2 = C_4H_6O_6$ Weinsäure erzeugt. Sollte diese Reaktion dennoch stattfinden, so würde, da die Dissoziationskonstante der Weinsäure bei 25° $9 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ beträgt, also fast genau ebenso groß ist wie die der Fumarsäure und auch der Unterschied in der Grenzleitfähigkeit der beiden Säuren nur sehr gering sein kann, die aus der Leitfähigkeit ermittelte Umwandlung von Fumar- in Maleinsäure richtig bleiben, beziehungsweise etwas zu klein erscheinen, wenn man auch die Reaktion mit der minimalen bereits entstandenen Maleinsäuremenge in Betracht ziehen wollte. Andererseits müßte bei der Umwandlung der Malein- in Fumarsäure, da jedes Mol Weinsäure ein Mol Fumarsäure vortäuschen würde, die Anzahl der aus der Abnahme des molekularen Leitvermögens berechneten Mole der letzteren Säure um die der entstandenen Weinsäure vermindert werden. Nun habe ich früher — Wiener Akad., Sitzber., 121, II a, 1357 (1912) — gefunden, daß unter der Einwirkung des Präparates »Kopf« nach 500 Stunden 0·000145 Grammmoleküle Wasserstoffsuperoxyd pro Liter unter meinen Versuchsbedingungen vorhanden sind. Für die 1128 Stunden der ersten Bestimmung der Tabelle I würde dies rund 0·0003 Molen entsprechen, woraus also im äußersten, allerdings gänzlich unwahrscheinlichen Falle ebensoviel Mole Weinsäure entstehen könnten, entsprechend zirka $1\frac{1}{2}\%$ der vorhandenen Maleinsäuremenge. Es wäre somit die ohne, beziehungsweise mit Rücksicht auf die Acrylsäurebildung berechnete Menge von $4 \cdot 8\%$, beziehungsweise $4 \cdot 1\%$ entstandener Fumarsäure um etwa ein Drittel zu vermindern.

dazu konnte ich kürzlich zeigen, daß im Lichte einer Quarzquecksilberlampe bei gleichen Anfangskonzentrationen die Geschwindigkeit der Umwandlung von Fumar- in Maleinsäure weit größer ist als die der entgegengesetzten Reaktion. Handelte es sich wie bei den vorliegenden Versuchen um 0·02 molare Lösungen, so wurden im ersteren Sinne stündlich etwa 7%, im letzteren dagegen nur zirka 2% umgewandelt. Dementsprechend ist auch im Gleichgewicht im Lichte einer Quarzquecksilberlampe wesentlich mehr Malein- als Fumarsäure vorhanden, für obige Konzentration z. B., wie eingangs erwähnt, 72% von ersterer Säure. Obiger Befund bei den Radiumstrahlen würde nun darauf hindeuten, daß hier das Gleichgewicht mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben ist.

Für den Fall, daß man die Geschwindigkeit der Bildung der einen stereoisomeren Säure der ersten Potenz der Konzentration der anderen proportional setzen dürfte, also für den Versuchsbeginn, solange die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion noch vernachlässigt werden kann

$$\frac{dF}{dt} = k_1 M \quad \text{und} \quad \frac{dM}{dt} = k_2 F$$

und für vorgeschritteneren Umsatz:

$$\frac{dF}{dt} = k_1(M-F) - k_2 F$$

wäre im Gleichgewicht

$$\frac{F}{M-F} = \frac{k_1}{k_2}$$

und da, wenn man etwa das Mittel zwischen den in den Tabellen angegebenen und den später berechneten Werten der jeweils letzten Bestimmungen annimmt, $\frac{k_1}{k_2} =$ zirka $2^{1/2}$ ist, so würden im Gleichgewicht über 70% des Gemenges aus Fumarsäure bestehen, also ungefähr das umgekehrte Verhältnis herrschen wie bei dem im Lichte der Quarzquecksilberlampe bei 45 bis 50° beobachteten.

Nun dürfte ebenso wie in den früher untersuchten Fällen auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der ersten Potenz der Konzentration der sich umwandelnden Säure ansteigen, sondern langsamer.

Daraus aber würde sich ergeben, daß das Gleichgewicht noch mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben sein müßte, als obige Berechnung zeigte.

Würden dagegen die später berechneten Werte für die jeweils letzten Bestimmungen genau die tatsächlich erfolgte Umwandlung darstellen, so daß also bei gleicher Anfangskonzentration die Geschwindigkeit der im einen und der im anderen Sinne erfolgenden Umwandlung gleich wäre, dann müßten auch im Gleichgewicht wenigstens angenähert gleichviel Teile Fumar- und Maleinsäure vorhanden sein, unabhängig von der Potenz der Konzentration, mit der die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt, vorausgesetzt, daß, was ja höchst wahrscheinlich ist, diese Potenz für beide Säuren wenigstens angenähert die gleiche ist.

Es würde sich somit für diese extreme Annahme ergeben, daß das unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung sich einstellende Gleichgewicht mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben ist als das im Lichte einer Quarzquecksilberlampe beobachtete.

Im Vergleich zu der im letzteren mit Quarzgefäßen beobachteten Umwandlungsgeschwindigkeit ist im Mittel zwischen der in den Tabellen angegebenen und der später berechneten die hier gefundene bei der Umwandlung der Malein- in die Fumarsäure etwa 800-, bei der entgegengesetzten Reaktion etwa 7000mal kleiner.

Zusammenfassung.

Unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen erfährt das molekulare Leitvermögen von wässrigen Fumarsäurelösungen eine Erhöhung, das von wässrigen Maleinsäurelösungen eine Erniedrigung, woraus auf eine gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Säuren, analog der früher im Licht einer Quarz-Quecksilberlampe beobachteten, geschlossen wird.

Eine Erörterung des Einflusses der gleichfalls beobachteten Titerabnahme und des wahrgenommenen Reduktionsvermögens der bestrahlten Lösungen auf den aus der Änderung des Leitvermögens errechneten Betrag der gegenseitigen Umwandlung ergibt, daß selbst im äußersten Falle sich die Umwandlungsgeschwindigkeit von Malein- in Fumarsäure als ungefähr gleich groß wie die entgegengesetzte erweisen würde, während im ultravioletten Lichte erstere viel größer als letztere ist. Daraus wird geschlossen, daß auch das unter der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung sich einstellende Gleichgewicht viel mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben sein muß als das im Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe beobachtete.
