

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 119

Über die chemischen Wirkungen
der durchdringenden Radiumstrahlung.
11. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen
und der des ultravioletten Lichtes auf Toluol
allein sowie auf Toluol bei Anwesenheit von
Wasser

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. April 1919)

Durch einjährige Einwirkung des Sonnenlichtes auf je 20 g Toluol und 20 cm³ Wasser in mit Sauerstoff gefüllten Glasflaschen von je 4¹/₂ l Inhalt haben Ciamician und Silber¹ als Hauptprodukt — in einer Ausbeute von 12 % — Benzoessäure erhalten; daneben konnten noch Benzaldehyd — durch die Benzhydroxamsäure — und Ameisensäure — durch Geruch — nachgewiesen werden.

Es war nun von Interesse, wie sich Toluol bei Lichtabschluß unter dem langdauernden Einflusse der durchdringenden Strahlen starker Radiumpräparate verhalten würde einmal — in Analogie mit den Versuchen von Ciamician und Silber — bei Anwesenheit einer ungefähr gleichgroßen Wassermenge, sodann aber bei der Bestrahlung für sich allein.

Bei einer Reihe von Körpern hatte ich die Beobachtung gemacht,² daß die von einer Quarzquecksilberlampe ausgehenden

¹ Ber. d. d. chem. Ges., 45, 38 (1912).

² Diese Sitzungsber., 121. Bd., p. 1329 (1912); 122. Bd., p. 751 (1913); 123. Bd., p. 741 (1917); Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 20, 34 und 101.

Strahlen in meinen diesbezüglichen Versuchsanordnungen Veränderungen von der gleichen Größenordnung wie die durchdringenden Radiumstrahlen schon in einer mehrere hundert- bis tausendmal kürzeren Zeit hervorriefen.

Um zu sehen, ob sich diese Erscheinung auch auf den vorliegenden Fall erstreckte, wurden auch einige Bestrahlungen von Toluol sowie von Toluol und Wasser mit einer Quarz-quecksilberlampe vorgenommen.

Das Ergebnis dieser Versuche wird nachstehend mitgeteilt.

I. Die Einwirkung auf trockenes Toluol.

1. Durchdringende Radiumstrahlen.

In zwei mit eingeriebenen Glasstopfen versehene gedämpfte Jenenser Erlenmeyerkolben von je 229 cm^3 Inhalt wurden je 100 cm^3 Toluol gebracht, das nach längerem Stehen über Chlorcalcium bei 744 mm Druck bei $109 \cdot 3^\circ$ (korr.) übergegangen war und die Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0 \cdot 85954$ gezeigt hatte.

Sodann wurde der eine Kolben mit dem in eine Eprouvette eingeschmolzenen, das Radiumpräparat »Kopf« enthaltenden Fläschchen beschickt und in der Kasse der Radiumkammer des Instituts durch 16344 Stunden — vom 2. April 1917 bis zum 12. Februar 1919 — aufbewahrt. Der zweite Kolben wurde als »Blindversuch« zurückbehalten. Er stand während der gleichen Zeit, gleichfalls vor Licht geschützt, in einem Arbeitsraume des Instituts.

Das Präparat »Kopf« enthält $80 \cdot 5 \text{ mg}$ Radiummetall in $118 \cdot 7 \text{ mg}$ Radium-Bariumchlorid, bezogen nach der γ -Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard.

Beim Öffnen des das Radiumpräparat enthaltenden Kolbens machte sich deutliches Ansaugen bemerkbar. Das bestrahlte Toluol selbst war gelbstichig geworden und zeigte die Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0 \cdot 85994$, während das Toluol des Blindversuches

farblos und von praktisch unveränderter Dichte — es wurde $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.85958$ gefunden — geblieben war.

Je 5 cm^3 des bestrahlten Toluols und des Toluols vom Blindversuche wurden mit etwas Wasser und Phenolphthalein versetzt: während das letztere Toluol schon mit dem ersten Tropfen 0.0683 normaler Barytlaugedauernd gerötet wurde, verbrauchte ersteres 0.16 cm^3 , entsprechend 0.0022 Gramm-äquivalenten Säure im Liter oder 0.22 Milligrammäquivalenten in den bestrahlten 100 cm^3 , das wären somit 27 mg Benzoesäure, falls nur diese Säure entstanden war. Es waren demnach weniger als $\frac{1}{4} \text{ ‰}$ der vorhandenen Toluolmoleküle zu Säuremolekülen oxydiert worden.

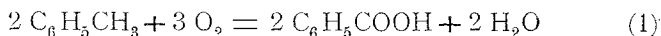
Nun kann, wie die nachstehende Tabelle 1 zeigt, die beim Auflösen von Benzoesäure in Toluol auftretende Volumänderung in erster Annäherung vernachlässigt werden:

Tabelle 1.

Gramm Benzoesäure in 100 g Lösung		Differenz zwischen $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ der Lösung und des Lösungsmittels $\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.85958 \right)$ berechnet nach der Mischungsregel mit $d \frac{21^\circ}{4^\circ} = 1.20$		Aus der Dichtendifferenz berechnete Dichte der Benzoesäure bei 25° (in der Literatur $d \frac{21^\circ}{4^\circ} = 1.20$)
der Lösung	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	gefunden		
6.745	0.87504	0.01546	0.01676	1.165
6.795	0.87522	0.01564	0.01688	1.166

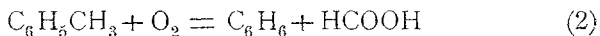
Man kann also angenähert nach der Mischungsregel rechnen und findet so, daß durch die Auflösung von 27 mg Benzoesäure in 100 cm^3 Toluol dessen Dichte um 8 Einheiten der fünften Stelle erhöht worden wäre.

Nun entsteht, wenn Toluol nach der Gleichung



oxydiert wird, für jedes Molekül Benzoesäure ein Molekül Wasser; es wären also in den 100 cm^3 Toluol 4 mg Wasser

entstanden, die — ebenfalls nach der Mischungsregel gerechnet — eine Erhöhung der Dichte um etwas mehr als eine halbe Einheit der fünften Stelle bedingt hätten. Tatsächlich dürfte freilich, wie aus der Analogie mit den Verhältnissen bei dem Versuche mit Toluol und Wasser mit großer Wahrscheinlichkeit hervorgeht, neben Benzoesäure auch Ameisensäure entstehen. Da aber das spezifische Gewicht der letzteren $\left(d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.2187\right)$ sich nur sehr wenig von dem der ersteren unterscheidet, würde dies hier praktisch nicht in Betracht kommen. War die Ameisensäure nach der Gleichung



entstanden, so wurde daneben noch eine gleiche Anzahl Benzolmoleküle gebildet. Nun ist die Dichte des Benzols $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.87362$ ¹ zwar etwas größer als die des Toluols, da aber nach Gleichung (2) kein Wasser entsteht, so ist die Dichtenzunahme bei der Bildung von Ameisensäure eher kleiner als bei der von Benzoesäure. Insgesamt konnte man also, selbst wenn man die Dichte des Toluols vom Blindversuche zugrunde legte, aus der Menge der entstandenen Säure nur eine Erhöhung der Dichte auf 0.85967 erwarten, womit nur etwa der vierte Teil der tatsächlich beobachteten Zunahme erklärt wäre. Es kann also die entstandene Säure nicht wie bei den Versuchen von Ciamician und Silber das Hauptprodukt der Einwirkung sein. Von 65.5 g des bestrahlten Toluols wurden 64 g abdestilliert; sie zeigten mit Ausnahme der ersten paar Tropfen, die schon unter 100° und trübe übergingen, den unveränderten Siedepunkt des Toluols (109.5 bis 110° bei 750 mm). Die letzten im Fraktionierkolben verbliebenen Anteile — 1.04 g — hinterließen nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase bei Zimmertemperatur einen zunächst deutlich nach Benzaldehyd, nach dessen Verflüchtigung, beziehungsweise Oxydation nach Zer-

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 87, 67 (1914).

setzungsprodukten riechenden, gelb gefärbten, dickflüssigen, wohl von noch vorhandener Benzoesäure sauer reagierenden Rückstand von 0·0590 g. Von den zuerst abdestillierten 64 g wurden nun abermals 63 g abdestilliert, die letzten Anteile, wie oben behandelt, hinterließen 0·0123 g Rückstand. Von den gesamten 65·5 g wurden also bei zweimaliger Destillation 0·0713 g Rückstand erhalten, entsprechend 0·137%. Das Destillat zeigte die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot85958$. Die etwa entstandenen flüchtigen Einwirkungsprodukte von höherer Dichte müssen also — soweit sie sich nicht wie Benzaldehyd beim Verdunsten bei Zimmertemperatur noch verflüchtigten — in den ersten Tropfen des Destillats enthalten gewesen sein wie Benzol, Wasser und Ameisensäure.

Dagegen hinterließen 65·5 g vom Toluol des Blindversuches in gleicher Weise destilliert als Verdunstungsrückstand der letzten im Fraktionierkolben verbliebenen Anteile — 0·75 g — nur 0·0021 g = 0·003%.

Ferner wurden noch 3·80, beziehungsweise 9·00 g des bestrahlten Toluols in Kugelschalen bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen; sie hinterließen 0·0030 g = 0·079%, beziehungsweise 0·0070 g = 0·078% eines ebenfalls Spuren von Säure enthaltenden, gelb gefärbten, zähflüssigen, nach Benzaldehyd riechenden Rückstandes. Aus diesem gelang es ebensowenig wie aus dem früher erhaltenen eine faßbare Verbindung abzuscheiden. Hätte man die gesamten bestrahlten 100 cm³ auf diese Weise verdunsten gelassen, so wären 67 mg als Rückstand erhalten worden. Nimmt man an, daß sich beim Verdunsten die Hälfte der vorhandenen Säuremenge verflüchtigt hatte, so bliebe noch eine Erhöhung der Dichte um 31 Einheiten der fünften Stelle zu erklären. Waren sie durch die 67 mg Rückstand allein bedingt, so hätte letzterer nach der Mischungsregel eine Dichte von 1·6 haben müssen. Demnach dürfte sich auch ein Teil der unabhängig von der Säurebildung entstandenen Einwirkungsprodukte beim Verdunsten bei Zimmertemperatur verflüchtigt haben.¹

¹ Daß ein größerer Teil der beobachteten Dichtenerhöhung auf Bildung von Benzol und Kohlensäure, die der titrimetrischen Bestimmung entgangen

Die beobachteten Oxydationsprodukte — der Benzaldehyd und die Säure — können nur unter Mitwirkung des vorhandenen Luftsauerstoffes entstanden sein. Nun befanden sich über dem Toluol nach Abzug des Raumes, den die das Präparat enthaltende Epruvette einnahm, ungefähr 110 cm^3 Luft, entsprechend 23 cm^3 oder etwa 31 mg Sauerstoff. Für jedes Molekül Benzoesäure werden nach Gleichung (1) drei Atome Sauerstoff benötigt, somit für 27 mg Benzoesäure $10\cdot6\text{ mg}$ Sauerstoff, demnach etwa der dritte Teil der überhaupt vorhandenen Menge. Bestand ein Teil der Säure aus Ameisensäure und war diese nach der Gleichung (2) entstanden, so war für je ein Mol Säure nur ein Mol Sauerstoff nötig. Andererseits wurde auch für jedes Mol Benzaldehyd, der ja gleichfalls entstanden war, ein Mol Sauerstoff verbraucht.

Es ergibt sich aber, daß schon zur Bildung der nachgewiesenen Einwirkungsprodukte, die doch nur etwa ein Drittel — mit Rücksicht auf die gefundene Erhöhung des spezifischen Gewichtes vermutlich noch weniger — der überhaupt entstandenen Produkte ausmachen, mehr als ein Drittel des ursprünglich vorhandenen Luftsauerstoffes verbraucht wurde. Demnach müssen die nicht identifizierbaren, das Haupteinwirkungsprodukt darstellenden Körper größtenteils ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffes entstanden sein und somit fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Daneben finden sich vielleicht noch Kondensationsprodukte des Benzaldehyds.

Jedenfalls erkennt man, daß die Einwirkung auch nach nahezu zweijähriger Bestrahlungsdauer eine recht geringfügige ist, da sie sich insgesamt auf weniger als $\frac{1}{4}\%$ der vorhandenen Toluolmoleküle erstreckt.

2. Ultraviolettes Licht.

Es gelangte Toluol zur Verwendung, das bei 750 mm Druck bei $109\cdot5^\circ$ bis $109\cdot8^\circ$ (korr.) übergang und die Dichte

wäre, beruhte gemäß der Gleichung $2\text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{ O}_2 = 2\text{ C}_6\text{H}_6 + 2\text{ CO}_2 + 2\text{ H}_2\text{O}$, ist ausgeschlossen, da nicht genügend Sauerstoff vorhanden war. Bewirken 27 Mole Benzol doch erst eine ebenso große Dichtenerhöhung wie ein Mol Benzoesäure.

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.85958$ zeigte. Bestrahlt wurde mit der bei meinen früheren Versuchen¹ verwendeten und beschriebenen Quarz-quecksilberlampe. Die Netzspannung betrug 220 Volt, der vorgeschaltete Widerstand 68 Ohm, die Stromstärke 2.1 Ampere, die Elektrodenspannung der — in horizontaler Lage brennenden — Lampe daher etwa 77 Volt. Es wurden bei einem Versuche 75 cm^3 Toluol, die sich in einem 110 cm^3 fassenden Quarzkolben befanden, über dessen Hals eine Eprouvette gestülpt war, bestrahlt, bei einem anderen Versuche 15 cm^3 Toluol in einem mit einem Uhrglas bedeckten Quarzriegel. Die Bestrahlungsdauer betrug je 22 Stunden. Der Abstand von der Mitte des Lampenrohres bis zur Mitte der auf gleicher Höhe befindlichen Kolbenkugel betrug 9.5 cm , bis zur Mitte des Quarzriegels 8 cm . Durch die Bestrahlung war das Toluol in beiden Fällen gelbstichig geworden. Von dem im Quarzriegel bestrahlten Toluol waren 2½ cm^3 verdunstet; 5 cm^3 verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 0.15 cm^3 0.0683-normaler Barytlauge, entsprechend 0.0020 Grammäquivalenten Säure im Liter oder 0.025 Milligrammäquivalenten in den schließlich vorhandenen 12½ cm^3 .

Für 5 cm^3 des im Kolben bestrahlten Toluols wurden gleichfalls 0.15 cm^3 derselben Barytlauge verbraucht, entsprechend 0.14 Milligrammäquivalenten Säure in den schließlich vorhandenen 73 cm^3 . Die Dichte des gleichen Toluols war auf $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.85986$ gestiegen; 16.133 g dieses Toluols hinterließen nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur einen nach Benzaldehyd riechenden, gelben, zähflüssigen Rückstand von 0.0152 $g = 0.094\%$. Von 42 g des gleichen Toluols gingen bei der Destillation die ersten Tropfen trübe über, der Rest bei 109.5 bis 110° (752 mm). Die letzten im Fraktionierkolben verbliebenen Anteile — etwa 1 g — ergaben bei Zimmertemperatur 0.0423 $g = 1.01\%$ Verdunstungsrückstand von gleicher Beschaffenheit, nur etwas dunklerer Färbung wie

¹ Diese Sitzungsber., 121. Bd., p. 1330. Mitteilungen des Radium-Instituts Nr. 20.

der eben beschriebene. Nach dem Lösen in neutralem Alkohol wurden mit Phenolphthalein als Indikator 0.97 cm^3 obiger Barytlauge, entsprechend 0.066 Milligrammäquivalenten Säure oder 8 mg Benzoesäure, verbraucht. Es hatte sich also etwa ein Drittel der bei der Titration des Toluols gefundenen Säure bei der Destillation mit den Toluoldämpfen verflüchtigt.

Die ursprünglich vorhandene Säuremenge hätte als Benzoesäure gerechnet einschließlich des gleichzeitig entstandenen Wassers eine Erhöhung der Dichte um etwa 8 Einheiten der fünften Stelle bedingt, während die tatsächlich beobachtete das Dreifache betrug, wie denn auch der allerdings noch säurehaltige Destillations-, beziehungsweise Verdunstungsrückstand — 86 , beziehungsweise 81 mg pro 100 cm^3 — reichlich das Dreifache der als Benzoesäure gerechneten Säure — 23 mg pro 100 cm^3 — ausmachte. Somit stellt auch hier nicht die Benzoesäure das Haupteinwirkungsprodukt dar, sondern dies ist wieder in dem wohl hauptsächlich aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen neben Kondensationsprodukten des Benzaldehyds bestehenden zähflüssigen Rückstande zu suchen.

Da, wie oben bemerkt, bei der Destillation sich etwa ein Drittel der ursprünglich vorhandenen Säure verflüchtigt hatte, bliebe noch eine Erhöhung der Dichte um 25 Einheiten der fünften Stelle durch den gefundenen Rückstand zu erklären, was für dessen Dichte nach der Mischungsregel einen Wert von etwa 1.2 ergeben würde, der sich noch etwas verkleinert, wenn man berücksichtigt, daß sich auch alles entstandene Wasser und Benzol verflüchtigt haben müssen.

Jedenfalls erkennt man, daß die durch 22stündige Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe bedingte Veränderung des Toluols, die Menge der entstandenen Säure und des erhaltenen Verdunstungsrückstandes sowie der Betrag der eingetretenen Erhöhung der Dichte ungefähr ebenso groß sind wie nach mehr als 700mal längerer Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines starken Radiumpräparates. Dies deckt sich völlig mit den bei anderen Körpern gemachten Erfahrungen.

II. Die Einwirkung auf Toluol und Wasser.

1. Durchdringende Radiumstrahlen.

Je 50 cm^3 des gleichen Toluols wie bei dem unter I, 1 mitgeteilten Versuche und 50 cm^3 Wasser wurden in zwei völlig gleiche Kolben wie dort gefüllt.

Der eine Kolben wurde als »Blindversuch« in einem Arbeitsraum des Instituts, der andere beschickt mit dem in eine Eprouvette eingeschmolzenen, das Radiumpräparat Nr. 17 mit $110 \cdot 4 \text{ mg}$ Radiummetall in $392 \cdot 8 \text{ mg}$ Radium-Bariumchlorid enthaltenden Fläschchen durch 16.344 Stunden — vom 2. April 1917 bis zum 12. Februar 1919 — in der Kasse der Radiumkammer des Instituts aufbewahrt.

Sowohl die Toluol- als auch die Wasserschicht im Blindversuche waren neutral und die Dichte war unverändert — $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 85954$ — geblieben.

Beim Radiumversuche waren sowohl die Wasser- als auch die Toluolschicht gelb geworden. An der Grenze der beiden Schichten sowie an den Kolbenwänden zeigten sich geringe Mengen der auch von Ciamician und Silber bei der Einwirkung des Sonnenlichtes beobachteten weißen, kristallinen Substanz. Die Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt. Vom filtrierten Toluol verbrauchten 5 cm^3 $0 \cdot 08 \text{ cm}^3$ obiger Barytlauge, entsprechend $0 \cdot 0011$ Grammäquivalenten Säure im Liter oder $0 \cdot 055$ Milligrammäquivalenten in den vorhandenen 50 cm^3 Toluol, demnach etwa 7 mg Benzoesäure, falls sich nur diese Säure gebildet hatte. Es war also die Konzentration der im Toluol vorhandenen Säure nur halb so groß, die absolute Menge viertel so groß wie nach der Bestrahlung des Toluols bei Abwesenheit von Wasser. Nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur hinterließen $4 \cdot 4 \text{ g}$ Toluol $0 \cdot 0037 \text{ g}$ Rückstand = $0 \cdot 084 \%$ von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie jener des ohne Wasser bestrahlten Toluols gewesen war.

Bei der Destillation von $22 \cdot 9 \text{ g}$ gingen die ersten Tropfen trübe über, der Rest zeigte den Siedepunkt des Toluols. Die letzten im Fraktionierkolben verbliebenen Anteile hinterließen

nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur $0.0267\text{ g} = 0.117\%$, die von gleicher Beschaffenheit, nur etwas dunklerer Färbung wie der obige Rückstand waren. Der Geruch nach Benzaldehyd war in beiden Fällen unverkennbar. Es ist also die Menge des Rückstandes relativ ebenso groß, absolut genommen aber nur halb so groß wie bei dem ohne Wasserzusatz bestrahlten Toluol.

Von der gleichfalls filtrierten wässrigen Schicht verbrauchten 4.96 cm^3 0.87 cm^3 obiger Barytlauge, entsprechend 0.0120 Grammäquivalenten Säure im Liter oder 0.60 Milligrammäquivalenten — 73 mg Benzoesäure — in den vorhandenen 50 cm^3 Wasser.

In den 100 cm^3 der beiden Schichten war also die dreifache Säuremenge entstanden wie in den 100 cm^3 des trockenen Toluols. Die wässrige Schicht enthielt neben Benzoesäure auch Ameisensäure, die an dem Reduktionsvermögen gegenüber Silberlösung erkannt werden konnte. Von dieser wässrigen Lösung hinterließen 4.96 cm^3 nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur zuletzt über Schwefelsäure einen Rückstand von 0.0030 g , die 0.2 cm^3 Barytlauge verbrauchten. Es hatten sich also mit den Wasserdämpfen mehr als drei Viertel der ursprünglich vorhandenen Säure verflüchtigt. Die 0.2 cm^3 Barytlauge würden 0.0017 g Benzoesäure entsprechen. Da der tatsächlich gefundene Rückstand nahezu doppelt so groß war, muß noch eine nicht sauer reagierende Substanz zugegen gewesen sein, worauf ja auch die gelbe Farbe der wässrigen Lösung deutete. Die Verunreinigung durch größere Mengen einer Säure von höherem Molekulargewicht war dagegen nach den später mitzuteilenden Leitfähigkeitsmessungen sehr unwahrscheinlich.

Von der gleichen, aber verdünnten, mit Barytlauge neutralisierten, schließlich 0.0042 normalen Lösung hinterließen 4.96 cm^3 0.0039 g Verdunstungsrückstand, während sich für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ 0.00433 g berechnen. Die Abweichung liegt im richtigen Sinne, da der Rückstand zweifellos einen erheblichen Bruchteil an ameisensaurem Barium enthielt. Allerdings sind alle diese Zahlen wegen der Geringfügigkeit der Mengen, um die es sich hier handelte, sehr unsicher.

Um daher einen weiteren Anhaltspunkt über die Natur der vorhandenen Säuren und ihre relativen Konzentrationen zu erhalten, wurde noch die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung bestimmt. Die Messungen wurden nach der Methode von Kohlrausch in einem Arrhenius'schen Widerstandsgefäße, das sich in einem auf 25° eingestellten Ostwald'schen Thermostaten befand, mit je 10 cm^3 Lösung vorgenommen. Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers, die von der Größenordnung 10^{-6} reziproke Ohm war, wurde weder bei diesen Messungen noch bei der Eichung der Widerstandsgefäße — mit $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{100}$ normalen KCl-Lösungen — berücksichtigt. In der nachstehenden Tabelle bedeuten k die spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm, c , a , A , b , B die Konzentrationen der untersuchten Lösung, des Ameisensäureions, der nichtdissoziierten Ameisensäure, des Benzoesäureions und der nichtdissoziierten Benzoesäure in Grammäquivalenten pro Liter bei 25°.

Für die Grenzleitfähigkeit der Benzoesäure wurde der Wert 374 benutzt,¹ für die Ameisensäure wurde 395 berechnet aus dem in der Literatur für die Beweglichkeit des Ameisensäureions bei 18° angegebenen Werte 47,² der sich unter der Annahme, daß für das Ameisensäureion der gleiche Temperaturkoeffizient gilt wie für das Essigsäureion bei 25°, auf 55 erhöhen würde. Als Dissoziationskonstante der Benzoesäure bei 25° wurde $100 K = 0.00684$ ³ angenommen, für die Ameisensäure der Ostwald'sche Wert $100 K = 0.0214$.

Aus der ermittelten Leitfähigkeit wurde zuerst unter der Annahme, daß reine Benzoesäure vorlag, die Dissoziationskonstante berechnet. Man erhält so z. B. bei der zweiten Versuchsreihe der Tabelle 2 $100 K = 0.0121, 0.0116, 0.0113$, also erheblich höhere Werte als für reine Benzoesäure. Dies bewies, daß die ja bereits qualitativ nachgewiesene Ameisensäure in verhältnismäßig erheblicher Menge zugegen sein mußte. Es wurde daher bei allen drei untersuchten Konzentrationen unter der Annahme, daß das Säuregemenge bloß

¹ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, III. Aufl., p. 482.

² Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, IV. Aufl., p. 1124.

³ G. F. White und H. C. Jones, Am. chem. Journ., 44, 159 (1910).

aus Ameisensäure und Benzoesäure bestand, dessen Zusammensetzung aus der gefundenen Leitfähigkeit berechnet, wobei die gegenseitige Zurückdrängung der Dissoziation für beide Säuren berücksichtigt wurde.

Wie man aus der nachstehenden Tabelle erkennt, zeigen die Prozentzahlen für den Gehalt an Ameisensäure nur einen geringfügigen absteigenden Gang, was dafür spricht, daß die der Rechnung zugrunde gelegte Annahme, daß nur diese beiden Säuren zugegen waren, ungefähr richtig ist und das Säuregemisch somit aus etwa 70% Benzoesäure und 30% Ameisensäure bestand.¹

Tabelle 2.

Versuch Nr.	<i>c</i>	<i>k</i> · 10 ³	<i>a</i> · 10 ⁶	<i>A</i> · 10 ⁶	<i>b</i> · 10 ⁶	<i>B</i> · 10 ⁶	% <i>a</i> + <i>A</i>
1	0·0120	0·4264	630	3250	475	7648	32
	0·0060	0·2893	400	1404	351	3844	30
	0·0030	0·1938	257	630	253	1877	29
2	0·0120	0·4290	645	3348	466	7540	33
	0·0060	0·2913	412	1453	344	3794	31
	0·0030	0·1976	266	638	247	1850	30

In den bestrahlten 50 *cm*³ Toluol und 50 *cm*³ Wasser waren zusammen also, wenn man die Säure in ersterem als Benzoesäure rechnet, 0·475 Milligrammäquivalente Benzoesäure und 0·18 Milligrammäquivalente Ameisensäure entstanden, wozu nach Gleichung (1) und (2) über 26 *mg* Sauerstoff nötig waren. Da nun außerdem noch Benzaldehyd vorhanden war, erkennt man, daß, falls nur der Luftsauerstoff reagierte, ungefähr der gesamte überhaupt vorhandene Sauerstoff (31 *mg*) hätte zur Reaktion kommen müssen. Dies ist in höchstem Grade unwahrscheinlich und würde auch nicht erklären, weshalb bei Anwesenheit von Wasser die dreifache Säuremenge entsteht als ohne Wasser. Man muß daher annehmen, daß letzteres bei der Reaktion eine wesentliche Rolle spielt und somit Sauerstoff, der aus den Wassermolekülen

¹ Hier und bei den späteren Angaben sind immer Molekular-, beziehungsweise Äquivalentprocente verstanden.

stammt, den Anlaß zur Entstehung des größeren Teiles der gefundenen Säuremenge gegeben hat. Dabei konnte dieser Sauerstoff direkt reagiert haben oder auf dem Umwege über zunächst entstandenes Wasserstoffsperoxyd, dessen Bildung in der Radiumstrahlung ja bekannt ist.¹ Nun habe ich gefunden,² daß in meiner Versuchsanordnung unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen in 50 cm^3 Wasser in 500 Stunden etwa 0·25 mg Wasserstoffsperoxyd, entsprechend 0·12 mg wirksamem Sauerstoff, entstehen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß mit wachsender Versuchsdauer die Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsperoxyd kleiner wurde. Sehen wir davon ab, so hätten während der 16344stündigen Einwirkung etwas über 8 mg Wasserstoffsperoxyd mit 4 mg wirksamem Sauerstoff entstehen können.

Diese hätten die Mehrbildung von $\frac{1}{8}$ Milligrammolekül Ameisensäure oder $\frac{1}{12}$ Milligrammolekül Benzoesäure bedingt, während die tatsächlich beobachtete Mehrbildung bei Anwesenheit von Wasser um nahezu ein halbes Milligrammolekül größer war als in trockenem Toluol. Nun konnte ich allerdings zeigen,³ daß in saurer Lösung eine Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds eintritt; allein sie erreicht erst in normalsaurer Lösung etwa das Dreifache des oben benutzten Wertes und ist z. B. für tausendstel-normalsaure Lösungen noch kaum merklich.

Man wird also die Mehrbildung von Säure entweder völlig oder doch zum weitaus größeren Teile auf die direkte Reaktion des Sauerstoffes der Wassermoleküle, beziehungsweise der letzteren selbst mit Toluol oder dessen Einwirkungsprodukten zurückführen müssen.

Sieht man von der wegen ihrer verschwindenden Menge nicht faßbaren, eingangs erwähnten abfiltrierten Substanz ab, so sind aus den 50 cm^3 (= etwa 43 g) bestrahlten Toluols etwa 58 mg Benzoesäure entstanden, ferner 8 mg Ameisensäure und etwa 35 bis 40 mg nichtsaurer Rückstand, der zum

¹ Le Radium, 1910, 242; Jb. d. Rad. u. El., VIII, 323 (1911); diese Sitzungsber., Bd. 120, p. 1226 (1911); Bd. 121, p. 1357 (1912), Mitt. d. Ra-Instituts Nr. 5 und Nr. 21.

² Diese Sitzungsber., Bd. 121, p. 1358 (1912).

weitaus größten Teil in der Toluolschicht, in ganz geringen Mengen auch in der wässerigen Schicht enthalten war.

Obwohl also hier im direkten Gegensatze zu den Versuchen von Ciamician und Silber nur ganz geringe Mengen Sauerstoff vorhanden waren, ist doch ebenso wie bei den Versuchen der eben genannten Autoren die Benzoesäure das Haupteinwirkungsprodukt.

Die Gesamteinwirkung ist auch hier wieder recht gering und erstreckt sich auf weitaus weniger als ein halbes Prozent der vorhandenen Toluolmoleküle.

2. Ultraviolettes Licht.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Bestrahlung von Toluol allein. Es gelangten die gleichen Gefäße — ein Quarztiegel und ein Quarzkolben — und das gleiche Toluol zur Verwendung. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tabelle 3 zusammengestellt. Darin bedeutet k bei der Versuchsnummer (Nr.), daß der Versuch im Quarzkolben ausgeführt wurde; die sonstigen Bestrahlungen wurden im Tiegel vorgenommen. Ab bedeutet den Abstand in Zentimetern von der Lampenmitte bis zur Tiegel-, beziehungsweise Kolbenkugelmittle, w die Kubikzentimeter Wasser, t die Kubikzentimeter Toluol, die ursprünglich vorhanden waren, wobei eine eingeklammerte Zahl in der letzteren Rubrik die schließlich noch übrigen Kubikzentimeter Toluol anzeigt. Unter h steht die Bestrahlungsdauer in Stunden, v gibt die Anzahl Kubikzentimeter 0·0683 normaler Barytlaug, die für 5·03 cm^3 Lösung verbraucht wurden, wo eine andere Menge titriert wurde, ist sie umgerechnet; c gibt die Säurekonzentration in Grammäquivalenten pro Liter an, m deren absolute Menge in Milligrammäquivalenten, die in dem schließlich noch vorhandenen Wasser, beziehungsweise Toluol enthalten waren. Dabei bezieht sich der Index w auf das erstere, t auf das letztere.

Tabelle 3.

Nr.	<i>h</i>	<i>Ab</i>	<i>w</i>	<i>l</i>		v_w	v_t	c_w	c_t	m_w	m_t
1	22	8	5	10	(7)	0·67	0·07	0·0092	0·001	0·046	0·007
2	22	8	12	3·5	(1)	0·235 ¹	—	0·0032	—	0·038	—
3 <i>k</i>	22	9·5	30	30		0·233 ²	0·03	0·00316	0·0004	0·095	0·01
4 <i>k</i>	48	5	23	47	(44)	1·80	0·2	0·0244	0·003	0·56	0·1

Ein Vergleich von Nr. 1 und Nr. 2 obiger Tabelle zeigt, daß im gleichen Gefäß die entstandene Säuremenge ihrem absoluten Betrage nach in weiten Grenzen unabhängig von der vorhandenen Toluol- und Wassermenge ist, was mit den früheren Ausführungen stimmt, wonach zu erwarten war, daß die Hauptmenge der Säure an der Berührungsfläche der Wasser- und der Toluolschicht gebildet wird.

Die wässerigen Lösungen reduzierten durchwegs Silberlösungen, enthielten also neben Benzoesäure zweifellos Ameisensäure. Beide Schichten waren nach der Bestrahlung gelb geworden.

Die Toluolschicht des Versuches Nr. 4 *k* war vorher schon durch 22 Stunden ohne Wasserzusatz im Quarzkolben in 9·5 *cm* Abstand bestrahlt worden, ihre gesamte Bestrahlungsdauer war also 70 Stunden; danach war ihre Dichte $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0·86080$, somit um 0·00126 gestiegen; 4·4 *g* dieses Toluols hinterließen beim Eindunsten bei Zimmertemperatur 0·0089 *g* = 0·20 % Rückstand, der von ähnlicher Beschaffenheit wie beim Radiumversuche war; 25·3 *g* wurden destilliert: die ersten Tropfen gingen trübe über, der Rest zeigte den Siedepunkt des Toluols. Die letzten im Fraktionierkolben verbliebenen Anteile ergaben 0·0573 *g* Verdunstungsrückstand = 0·226 %. Letzterer wurde in Alkohol gelöst und verbrauchte bei der Titration mit obiger Barytlauge 1·02 *cm*³. Es hatte sich also bei der Destillation mit den Toluoldämpfen weniger als ein Sechstel der ursprünglich vorhandenen Säure verflüchtigt.

¹ 10·06 *cm*³ wurden titriert.

² 15·09 *cm*³ wurden titriert.

Nachstehende Tabelle gibt das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen mit den wässerigen Schichten von zwei Versuchen der Tabelle 3 (Nr. 2 und 3 *k*) wieder. Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche wie in der Tabelle 2.

Tabelle 4.

Nr.	<i>c</i>	<i>k</i> · 10 ³	<i>a</i> · 10 ⁶	<i>l</i> · 10 ⁶	<i>b</i> · 10 ⁶	<i>B</i> · 10 ⁶	$\frac{0}{10} q + 1$
2	{ 0·0032	0·2280	413	1132	173	1481	48
	{ 0·0016	0·1374	175	292	182	951	29
3 <i>k</i>	{ 0·00316	0·2515	548	1643	94	875	69
	{ 0·00158	0·1543	282	522	114	662	51

Aus dem sehr starken Abfall des berechneten Prozentgehaltes an Ameisensäure bei Verminderung der Konzentration auf die Hälfte erkennt man bereits, daß die der Rechnung zugrunde gelegte Annahme, das Säuregemisch bestünde im wesentlichen aus Benzoesäure und Ameisensäure, hier im Gegensatze zu dem diesbezüglichen Versuche mit Radiumstrahlen auch nicht annähernd richtig sein kann.

Dies geht noch deutlicher aus der Messung der Leitfähigkeit der durch 48 Stunden bestrahlten wässerigen Schicht des Versuches Tabelle 3, 4 *k* hervor. Hier ließ sich bei der größten der gemessenen Konzentrationen die Dissoziationskonstante $100 K = 0\cdot0430$ berechnen, die also schon doppelt so groß war wie die der Ameisensäure.

Es mußte somit noch eine dritte Säure zugegen sein, die wesentlich stärker war als die Ameisensäure. Als solche kommt im vorliegenden Falle nur die Oxalsäure in Betracht, die ja durch Oxydation der Ameisensäure erhalten werden kann und überhaupt bei der Oxydation zahlreicher organischer Verbindungen entsteht. Um einen Anhaltspunkt über die möglichen Mengen von Oxalsäure zu bekommen, wurde zunächst die Rechnung unter den extremen Annahmen ausgeführt, daß neben Oxalsäure einerseits nur Benzoesäure, andererseits nur Ameisensäure zugegen war. Nun beträgt die Dissoziationskonstante der Oxalsäure für die erste Stufe $100 K_1 = 3\cdot8$, für die zweite Stufe $100 K_2 = 0\cdot0049$.¹ Da

¹ Landolt-Börnstein, Phys. ch. Tab., IV. Aufl., p. 1147.

dieser letztere Wert schon von der gleichen Größenordnung wie die Dissoziationskonstante der Benzoesäure ist, so wurde bei der Berechnung des Oxalsäuregehaltes unter der Annahme, daß daneben nur Benzoesäure zugegen war, auch die Dissoziation der Oxalsäure nach der zweiten Stufe berücksichtigt, daneben werden in der Tabelle 5 auch die Zahlen angegeben, die man erhält, wenn diese letztere Dissoziation vernachlässigt wird. Wie man sieht, ist der Unterschied nur gering, es konnte daher bei der wesentlich stärkeren Ameisensäure die Dissoziation der Oxalsäure nach der zweiten Stufe vernachlässigt werden. Zur Mittelwertbildung in der nachstehenden Tabelle ist nur der Wert benutzt, den man bei der Benzoesäure erhält, wenn man auch die zweite Dissoziation der Oxalsäure berücksichtigt. Für die Beweglichkeit der Ionen $\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ und $(\text{HC}_2\text{O}_4)^-$ wurden die Werte 75·6 und 47 benutzt.¹

Tabelle 5.

Lösung von Tabelle 3, Nr. 4 *k*.

		Prozentgehalt an Oxalsäure, wenn daneben bloß vorhanden war			
		Benzoesäure		Ameisensäure	Mittel
<i>c</i>	<i>k</i> ·10 ³	1. Stufe	1. und 2. Stufe		
0·0244	1·197	23	22	14	18
0·0122	0·7229	26	25	12	18·5
0·0061	0·4393	27	26	10	18

Die nach den beiden extremen Annahmen berechneten Werte zeigen einen starken Gang, und zwar in entgegengesetzter Richtung. Es können also die extremen Annahmen auch nicht angenähert zutreffen. Somit kann weder der Gehalt an Benzoesäure noch der an Ameisensäure vernachlässigt werden, vielmehr durfte man aus der guten Konstanz des Mittels aus den beiden extremen Annahmen schließen, daß die Konzentrationen der beiden zuletzt genannten Säuren ungefähr von der gleichen Größenordnung

¹ Bredig, Z. f. phys. Chemie, 13, 237 (1894).

waren. Nun wurde aus der von einem Teile der wässerigen Lösung des Versuches der Tabelle 3, Nr. 4 *k* in der Wärme abgeschiedenen Silbermenge auf einen Gehalt von 0·0087 Molen Ameisensäure = 35·65 % der vorhandenen Säure geschlossen. Wenn auch dieser Wert bei der Unsicherheit der benutzten Methode und den geringen Mengenverhältnissen sehr unsicher war, wurde er doch benutzt, um nunmehr aus den Leitfähigkeiten dieser Lösung und der daraus durch doppelte und vierfache Verdünnung erhaltenen Lösungen die Konzentrationen der Benzoesäure und der Oxalsäure zu berechnen. Dabei wurde für die letztere Säure durchwegs auch die zweite Stufe der elektrolytischen Dissoziation sowie für alle drei Säuren die gegenseitige Zurückdrängung der Dissoziation berücksichtigt.

Das Resultat dieser Rechnungen ist in der nachstehenden Tabelle 6 enthalten. Darin bedeuten *o* den Gehalt an HC_2O_4^- , ω an C_2O_4^- -Grammionen, *O* an Grammolekülen nichtdissoziierter Oxalsäure im Liter; die übrigen Buchstaben haben die gleiche Bedeutung wie in den früheren Tabellen.

Tabelle 6.

Lösung von Tabelle 3, Nr. 4 *k*.

<i>c</i>	<i>a</i> ·10 ⁶	<i>A</i> ·10 ⁶	<i>b</i> ·10 ⁶	<i>B</i> ·10 ⁶	<i>o</i> ·10 ⁶	ω ·10 ⁶	<i>O</i> ·10 ⁶	<i>b</i> + <i>B</i>	2(<i>o</i> + ω + <i>O</i>)
0·0244	563	8137	235	10595	2218	35	180	44·4	20·0
0·0122	447	3903	189	5158	1166	31	57	43·8	20·6
0·0061	311	1864	148	2448	619	27	19	42·6	21·8

Die Zahlen zeigen keinen starken Gang und stimmen für die drei verschiedenen Konzentrationen hinreichend untereinander überein, was für die ungefähre Richtigkeit der der Rechnung zugrunde gelegten Annahmen spricht. Es geht also bei 48stündiger Bestrahlung einer — vorher allein durch 22 Stunden bestrahlten — Toluolschicht in die wässerige Lösung ein Säuregemenge, das aus etwa 44 % Benzoesäure, 36 % Ameisensäure und 18 % Oxalsäure besteht. Mit steigender Bestrahlungsdauer nimmt das Äquivalentleitvermögen, also vor allem der Gehalt an Oxalsäure, zu, wie ein Vergleich der

Tabelle 4 und der Tabelle 5 lehrt. Auch bei den Lösungen der Tabelle 4 reicht man ja, wie bemerkt, mit der Annahme eines Gemenges von Ameisensäure und Benzoesäure nicht mehr aus, vielmehr muß man auch dort einen gewissen Gehalt an Oxalsäure annehmen.

Eine weitere Säure oder eine andere leitende Verbindung kommt daneben jedenfalls in größeren Mengen nicht vor.¹

Vergleicht man das Ergebnis je 22stündiger Bestrahlungen von Toluol mit und ohne Zusatz von Wasser, so sieht man, daß, während bei der Radiumbestrahlung im ersteren Falle etwa dreimal so viel Säure entsteht als im letzteren, hier die Säurekonzentration zwar in der wässrigen Schicht auch stets größer ist als in dem ohne Wasser bestrahlten Toluol; aber nur bei den Bestrahlungen im Tiegel ist auch die Summe der Säurekonzentrationen der Wasser- und der Toluolschicht beträchtlich größer als die Säurekonzentration in dem ohne

¹ Allerdings dürfte die wässrige Lösung auch hier ähnlich wie bei dem Radiumversuche noch geringe Mengen einer nicht leitenden organischen Verbindung enthalten, darauf deutet nicht nur ihre Gelbfärbung, sondern auch nachstehende Analyse: 5·03 *cm*³ der Lösung von Tabelle 3, Nr. 4 *k*, wurden mit 1·80 *cm*³ Barytlauge neutralisiert und bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz verdunstet gelassen; sie hinterließen 0·0206 *g*, während sich für ein Gemenge von 44 0/100 benzoesaurem, 36 0/100 ameisensaurem und 20 0/100 oxalsaurem Barium 0·0192 berechnen würde. Die von den verschiedenen Bestrahlungen erhaltenen titrierten wässrigen Lösungen, die insgesamt 7·90 *cm*³ Barytlauge verbraucht hatten, wurden ausgeäthert; von der wässrigen Schicht wurde der größte Teil des Wassers abdestilliert, die letzten Anteile, die im Fraktionierkolben verblieben, hinterließen nach dem Eindunsten bei Zimmertemperatur zuletzt über Schwefelsäure 0·0890 *g* eines gelben Rückstandes, während sich für ein Bariumsalmgemisch obiger Zusammensetzung 0·0836 *g* berechnet. Die Abweichung liegt im richtigen Sinne, da außer der Lösung von 4 *k* noch Lösungen von Versuchen mit geringerer Bestrahlungsdauer und dementsprechend geringerem Gehalt an Oxal- und Ameisensäure zugegen waren. Das gefundene Gewicht würde etwa zwei Drittel benzoesaurem und einem Drittel ameisensaurem und oxalsaurem Barium entsprechen. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten 0·067 *g* einer sauren, beim Erwärmen stechend riechende Dämpfe (Ameisensäure) — es war somit Hydrolyse eingetreten — entwickelnden Flüssigkeit, die 0·4 *cm*³ Barytlauge verbrauchte, entsprechend 0·0013 *g* Ameisensäure oder 0·0033 *g* Benzoesäure. Die Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Kalilauge versetzt und dreimal mit je 10 *cm*³ Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ zuletzt über Schwefelsäure 0·0058 *g* einer farblosen klebrigen Substanz.

Wasserzusatz bestrahlten Toluol, bei den Bestrahlungen im Kolben sind dagegen beide Größen ungefähr gleich.

Dasselbe gilt von den absoluten Mengen der entstandenen Säure. Rechnet man aber die letztere pro Kubikzentimeter des vorhandenen Toluols, so findet man, daß in der Radiumstrahlung bei Anwesenheit von Wasser relativ sechsmal so viel Säure entstanden ist als ohne Wasser, im ultravioletten Lichte dagegen nur zwei- bis dreimal so viel.¹

So wird man also sagen können, daß im ultravioletten Lichte die Geschwindigkeit der Säurebildung durch den Wasserzusatz eine verhältnismäßig geringere Erhöhung erfährt als in der durchdringenden Radiumstrahlung. Ein Grund dafür liegt wohl darin, daß bei den Radiumversuchen die Menge des zur Verfügung stehenden Luftsauerstoffes beschränkt war, während bei den Bestrahlungen mit der Quarzlampe in den nur lose bedeckten Reaktionsgefäßen dies nicht der Fall war. Für die Säurebildung bei Anwesenheit von Wasser aber spielt dies eine viel geringere Rolle, denn hier ist ja nach den früheren Ausführungen der größere Teil der entstandenen Säure auf direkte Einwirkung des Sauerstoffes der Wassermoleküle, beziehungsweise der letzteren selbst zurückzuführen. Die indirekte Bildung von Säure durch primär entstandenes Wasserstoffsperoxyd kommt im ultravioletten Lichte ebensowenig in Betracht wie in der durchdringenden Radiumstrahlung. Denn ich konnte zeigen,² daß unter meinen Versuchsbedingungen bei dreiviertelstündiger Bestrahlung von 10 cm^3 neutralem Wasser im Quarztiegel in 8 cm Abstand so viel Wasserstoffsperoxyd entsteht als einem Verbrauche von $0.08 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$ normaler Permanganatlösung entspricht, dies würde in 22 Stunden 0.2 mg wirksamen Sauerstoff ergeben oder für die 5, 12, beziehungsweise 30 cm^3 der Versuche 1, 2, 3 k der Tabelle 3 0.1 , 0.2 und 0.6 mg , während zur

¹ Der Versuch Nr. 2 der Tabelle 3 ist dabei nicht berücksichtigt, da in diesem Falle die verwendete Toluolmenge allzu gering war; sank sie doch während der Bestrahlung von 3.5 auf 1 cm^3 . Bei den anderen Versuchen ist der Mittelwert aus der ursprünglich und der schließlich vorhandenen Toluolmenge genommen.

² Diese Sitzungsber., Bd. 122, p. 784 (1913).

Bildung der auch nur in der wässrigen Schicht entstandenen Säuremenge, selbst wenn man alle Säure als Ameisensäure rechnet, 1·47, 1·22, beziehungsweise 3·04 *mg* Sauerstoff erforderlich waren.

Im übrigen ist die Einwirkung des ultravioletten Lichtes insofern energischer als die der Radiumstrahlen, als im ersteren schon nach 22stündiger Bestrahlung neben Benzoesäure und Ameisensäure auch Oxalsäure in beträchtlicher Menge entsteht, während bei der Einwirkung der Radiumstrahlen diese letztere Säure nicht beobachtet werden konnte.

Abgesehen von diesem Unterschiede gilt, was über die relative Wirkung der beiden Strahlenarten beim trockenen Toluol gesagt wurde, auch hier.

Zusammenfassung.

Bei fast zweijähriger Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen eines 80 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparates auf Toluol bei Lichtabschluß entstehen neben Benzaldehyd noch Benzoesäure und vermutlich Ameisensäure. Wie jedoch aus der Erhöhung der Dichte des Toluols und dem Gewichte des Verdunstungsrückstandes geschlossen werden kann, ist die Benzoesäure nicht das Haupteinwirkungsprodukt, sondern dieses wird durch eine gelbe zähflüssige Masse dargestellt, die vermutlich hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, daneben noch aus Kondensationsprodukten des Benzaldehyds bestehen dürfte. Zur Bildung der gefundenen Säuren allein war etwa ein Drittel des überhaupt vorhandenen Luftsauerstoffes nötig.

Insgesamt erfahren weniger als $\frac{1}{4}\%$ der vorhandenen Toluolmoleküle eine Einwirkung.

Veränderungen der gleichen Art und Größenordnung werden im Toluol schon durch 22stündige Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe in 8 bis 9 *cm* Abstand hervorgerufen.

Bei nahezu zweijähriger Einwirkung der von etwa 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparates auf je 50 *cm*³ Toluol und Wasser

bei Lichtabschluß ist die insgesamt gebildete Säuremenge dreimal so groß wie bei Abwesenheit von Wasser und zu neun Zehntel in der wässerigen Schicht enthalten. In der letzteren sind im Liter 0·012 Grammäquivalente, die, wie durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt wird, zu etwa 70 % aus Benzoesäure und zu 30 % aus Ameisensäure bestehen. Die erstere Säure stellt mit 58 *mg* das Haupteinwirkungsprodukt dar, während nebst 8 *mg* Ameisensäure noch 35 bis 40 *mg* eines nichtsauren Rückstandes erhalten werden. Das Mehr an Säure gegenüber dem Versuche bei Abwesenheit von Wasser ist zum größten Teil auf direkte Reaktion des Sauerstoffes der Wassermoleküle, beziehungsweise der letzteren selbst mit Toluol und dessen Einwirkungsprodukten zurückzuführen. Eine Reaktion von intermediär entstandenem Wasserstoffsuperoxyd kommt daneben nicht in Betracht.

Bei 22stündiger Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe erfährt die Geschwindigkeit der Säurebildung eine verhältnismäßig geringere Erhöhung als in der durchdringenden Radiumstrahlung, andererseits ist die Einwirkung insofern eine energischere, als nebst den auch in der Radiumstrahlung und bei Abwesenheit von Wasser erhaltenen Produkten, des zähflüssigen Rückstandes, des Benzaldehyds, der Benzoesäure und der Ameisensäure, auch noch Oxalsäure entsteht, wie aus Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht. In einem Falle, wo die Toluolschicht durch 70, die Wasserschicht durch 48 Stunden bestrahlt worden war, enthielt letztere im Liter 0·0244 Grammäquivalente Säure, die zu etwa 44 % aus Benzoesäure, zu 36 % aus Ameisensäure und zu 20 % aus Oxalsäure bestanden.
