

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 131

Über die chemischen Wirkungen
der durchdringenden Radiumstrahlung.
12. Über die Lage des Fumar-Maleinsäure-
gleichgewichtes in der durchdringenden Radium-
strahlung und über die Wirkung von letzterer
und von ultraviolettem Lichte auf wässrige
Lösungen von Harnstoff, Benzoesäure und
Ameisensäure¹

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1920)

Über die Lage des Fumar-Maleinsäure-Gleichgewichtes.

Vor sechs Jahren² wurde je eine wässrige Lösung von reiner Fumar- und reiner Maleinsäure der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung ausgesetzt, wobei das molare Leitvermögen der ersteren Säure eine Erhöhung, das der letzteren eine Erniedrigung erfuhr und der Titer beider Lösungen abnahm.

Um Anhaltspunkte über die Lage eines sich etwa einstellenden Gleichgewichtes zu bekommen, wurden nunmehr Lösungen von bekannten Gemischen beider Säuren bestrahlt, und zwar mit den gleichen Präparaten — »Kopf« und

¹ Die ausführliche Mitteilung erscheint in der Zeitschrift für phys. Chemie, 95, 215 (1920).

² Diese Sitzungsberichte, 123. Bd., p. 1427 (1914), Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 60.

Nr. 17 — und in der gleichen Versuchsanordnung wie damals.

Nach 1078 stündiger Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen des 110·4 *mg* Radiummetall in 392·8 *mg* Radium-Bariumchlorid enthaltenden Präparats Nr. 17 sank der Titer einer ursprünglich 0·02132 molaren (A_0) Fumar-Maleinsäurelösung auf $A_1 = 0·02097$;¹ der aus dem bei drei verschiedenen Konzentrationen bestimmten molaren Leitvermögen berechnete Maleinsäuregehalt war von ursprünglich $M_0 = 24·0$ Molekularprozenten auf $M_1 = 23·8\%$ gesunken, wenn man annimmt, daß die Titerabnahme durch das Entstehen nichtleitender Verbindungen bedingt war, dagegen auf $M_2 = 23·9\%$, wenn man die Titerabnahme auf das Entstehen von 3·3% Akrylsäure (Akr.) zurückführt, so daß in 100 Molen des nach Abzug der letzteren Säure verbleibenden Fumar-Maleinsäuregemisches dann $M_3 = 24·4\%$ vorhanden gewesen wären. Nach 2902 Stunden wurde $A_1 = 0·02027$, $M_1 = 22·6$, Akr. = 9·85, $M_2 = 23·0$, $M_3 = 25·5$ gefunden. Die Versuchstemperatur betrug dabei 6 bis 12°.

Nach 2082 stündiger Bestrahlung bei 10 bis 14° mit dem gleichen Präparat Nr. 17 wurde bei einer Lösung mit $A_0 = 0·02132$, $M_0 = 40·0$, $A_1 = 0·01986$, $M_1 = 37·5$, Akr. = 13·7, $M_2 = 36·1$, $M_3 = 41·8$ gefunden.

Nach 1078 stündiger Bestrahlung mit dem Präparat »Kopf« (80·5 *mg* Radiummetall in 118·7 *mg* Radium-Bariumchlorid) wurde in einer Lösung mit $A_0 = 0·02132$, $M_0 = 48·2$, $A_1 = 0·02092$, $M_1 = 46·9$, Akr. = 3·75, $M_2 = 46·6$, $M_3 = 48·4$ gefunden, nach 2902 Stunden $A_1 = 0·02015$, $M_1 = 43·7$, Akr. = 11·0, $M_2 = 42·3$, $M_3 = 47·5$. Die Versuchstemperatur betrug 6 bis 12°.

Nach 2232 stündiger Bestrahlung bei 10 bis 14° gleichfalls mit dem Präparate »Kopf« wurde in einer Lösung, deren $A_0 = 0·02124$, $M_0 = 63·8$ betragen hatte, $A_1 = 0·01968$, $M_1 = 60·1$, Akr. = 14·7, $M_2 = 57·4$, $M_3 = 67·3$ gefunden.

Titer und Leitvermögen der gleich lang vor Licht geschützt aufbewahrten Blindversuchslösungen waren innerhalb der

¹ Hier und im folgenden wurde nach vorhergehendem Auskochen titriert.

möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben. Übereinstimmend mit den seinerzeitigen Beobachtungen bei den Lösungen der reinen Säuren werden also auch bei den Säuregemischen durchwegs Titerabnahmen gefunden, und zwar von etwa 5 bis 7% für 2000 bis 3000 stündige Bestrahlungen. Mit steigender Versuchstemperatur nimmt dieser Titerrückgang zu. Wäre letzterer durch Alkaliaufnahme aus dem Glase bedingt, so hätte der Glührückstand in einer bestrahlten Lösung elfmal größer sein müssen als der tatsächlich gefundene.

Die Gewichte der Abdampfrückstände der bestrahlten Lösungen stimmen innerhalb der bei den geringen Mengenverhältnissen großen Versuchsfehler mit der Annahme überein, daß der Titerrückgang nur auf Bildung der flüchtigen Akrylsäure zurückzuführen sei. Indessen trifft diese Annahme sicher nicht genau zu, da die schon seinerzeit beobachtete Reduktion ammoniakalischer Silberlösung durch die bestrahlten Lösungen auch hier bestätigt werden konnte. Ein einwandfreier Schluß auf die Lage des sich etwa einstellenden Gleichgewichtes läßt sich somit nicht ziehen.

Trifft aber obige Annahme annähernd zu, so würde sich bei sämtlichen Bestimmungen mit Ausnahme einer einzigen, wo sich eine geringe, die Versuchsfehler nicht übersteigende Abnahme der M_3 ergeben hatte, eine Zunahme des Maleinsäuregehaltes im Verhältnis zum Fumarsäuregehalt ergeben.

Daraus wäre, immer die angenäherte Richtigkeit obiger Annahme vorausgesetzt, der Schluß zu ziehen, daß die Lage des Gleichgewichtes in der Radiumstrahlung von der im Lichte der Quarzquecksilberlampe, wo sie bei gleicher Konzentration, aber 45 bis 50° bei 72% Maleinsäure gefunden wurde, nicht sehr verschieden sein dürfte.

Über die Einwirkung auf wässrige Harnstofflösungen.

Eine Lösung, die bei 25° 30·086 g Harnstoff in 501·04 cm^3 enthielt, wurde durch 1632 Stunden bei 2 bis 10° der Einwirkung der 1 mm Glas durchdringenden Strahlen des Präparates »Kopf« ausgesetzt. Danach waren weder der

Brechungsexponent noch das spezifische Gewicht in einer die möglichen Versuchsfehler übersteigenden Weise verändert.

Um Aufschluß zu bekommen über die Menge des bekanntlich aus Harnstoff in umkehrbarer Reaktion entstehenden Ammoniumcyanats, wurden auch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° durchgeführt.

Das spezifische Leitvermögen in reziproken Ohm war von $9 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$ auf $84 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ gestiegen, beim gleichlang aufbewahrten Blindversuche auf $73 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$.

Daraus berechnet sich mit Hilfe von Messungen über das Leitvermögen von Kaliumcyanatlösungen von bekannter Konzentration für den ursprünglichen Cyanatgehalt $x_0 = 0 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ Mole im Liter und nach 1632 Stunden für den Radiumversuch $x = 0 \cdot 99 \cdot 10^{-3}$ und für den Blindversuch $0 \cdot 87 \cdot 10^{-3}$.

Bezeichnet man mit $A - x_0$ die zu Versuchsbeginn, mit $A - x$ die nach t -Stunden vorhandenen Mole Harnstoff im Liter, so wird $k = \frac{1}{t} \operatorname{og} \frac{A - x_0}{A - x}$, wenn wir die Gegenreaktion vernachlässigen ebenso wie dies Fawsitt¹ bei seinen bei 90·1°, beziehungsweise 99·2° ausgeführten Versuchen getan hat. Für den Radiumversuch erhalten wir dann $k = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-7}$, für den Blindversuch $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$. Bei letzterem dürfte die mittlere Versuchstemperatur aber eher etwas niedriger gewesen sein, so daß bei dem sehr großen Temperaturkoeffizienten, den gerade diese Reaktion hat, ein beschleunigender Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Harnstoffes in cyansaures Ammon nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Für molare Harnstofflösungen ergibt sich k bei 25° zu etwa $2 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$, bei 37° zu $12 \cdot 10^{-6}$, somit findet man eine Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit für eine Temperaturerhöhung von 10°. Es kann also der von Fawsitt zwischen 90 und 99° gefundene hohe Temperaturkoeffizient von 3·6 für 10° bestätigt werden. Auch stimmen die eigenen Messungen mit den aus den Fawsitt'schen mit Hilfe dieses Temperaturkoeffizienten extrapolierten Werten gut überein. Ebenso kann

¹ Zeitschrift für phys. Chemie, 41, 601 (1902).

die von Fawsitt bei 99° beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Harnstoffkonzentration bestätigt werden, da k in viertelmolaren Harnstofflösungen bei 25° zu $2 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$ gefunden wurde. In den einzelnen Versuchsreihen sinken die k -Werte wegen der Vernachlässigung der Gegenreaktion.

Es werden auch noch Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe in der schon mehrfach beschriebenen Versuchsanordnung¹ vorgenommen. Bestrahlt wurden molare Lösungen, und zwar 75 cm^3 in einem Quarzkolben und gleichzeitig 65 cm^3 in einem farblosen Glaskolben. Beide waren mit Glashütchen bedeckt. Der Abstand von der Lampenmitte bis zur Kolbenmitte betrug etwa 6 cm . Nach der Bestrahlung wurde das verdunstete Wasser durch Wägung ermittelt ($0 \cdot 2 \text{ g}$ beziehungsweise $0 \cdot 1 \text{ g}$) und vor der Bestimmung der Leitfähigkeit (bei 25°) und des spezifischen Gewichtes ersetzt.

Nach 48 stündiger Bestrahlung bei einer mittleren Temperatur von etwa 37° ergab sich aus der Messung des Leitvermögens sowohl bei der im Glas als auch bei der im Quarz bestrahlten Lösung $k = 14 \cdot 10^{-6}$. Das Leitvermögen unterschied sich also nicht wesentlich von dem bei gleicher Temperatur, aber bei Lichtabschluß gefundenen ($12 \cdot 10^{-6}$). Es wirkt somit unter den Versuchsbedingungen weder sichtbares noch ultraviolettes Licht wesentlich beschleunigend auf die Harnstoffumwandlung. Auch die Dichten der bestrahlten Lösungen waren innerhalb der möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben.

Gegenüber ammoniakalischer Silberlösung in der Hitze zeigte bei gleichzeitig unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführten Proben die mit dem Radiumpräparate bestrahlte Lösung ein stärkeres Reduktionsvermögen als die mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösungen, von letzteren reduzierte die im Quarzgefäß stärker als die im Glasgefäß, diese wieder stärker als eine nicht bestrahlte, fünf Wochen lang in einem farblosen Glaskolben im zerstreuten Tageslichte aufbewahrte Lösung.

¹ Diese Sitzungsber. 128. Bd., 831 (1919), Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 119.

Über die Einwirkung auf wässrige Lösungen von Ameisensäure und Benzoesäure.

1. Ameisensäure.

A. Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe.

Werden 75 cm^3 einer wässrigen Ameisensäurelösung, die $A_0 = 0.1001$ Grammäquivalente im Liter enthält, durch $t = 27$ Stunden in einem bedeckten Quarzkolben mit einer Quarzquecksilberlampe so bestrahlt, daß der Abstand von der Lampenmitte bis zur Kolbenmitte 6.5 , die kürzeste Luftschicht zwischen Lampe und Kolben 2.7 cm beträgt, die Netzspannung 220 Volt, die Stromstärke 2.2 Ampère, der Vorschaltwiderstand 68 Ohm, so sinkt A_t auf 0.0883 , entsprechend $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} = 33 \cdot 10^{-3}$. Die gleiche Lösung, gleich lang in ungefähr gleichem Abstände in einem Glaskolben bestrahlt, zeigt $A = 0.0998$. Die Titerabnahme im letzteren Falle ist, wie durch einen bei Lichtabschluß ausgeführten Versuch gezeigt werden kann, ausschließlich auf Verflüchtigung der Ameisensäure mit den Wasserdämpfen zurückzuführen. Für $A_0 = 0.02490$ findet man unter den obigen Umständen im Quarzkolben nach 27 Stunden $A_t = 0.01995$. Die Titerabnahme wächst also langsamer als die Ameisensäurekonzentration, da im letzteren Falle $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} = 14 \cdot 10^{-3}$ gefunden wird.

Eine andere Ameisensäurelösung mit $A_0 = 0.0998$ gibt nach 159.8 stündiger Bestrahlung $A_t = 0.0353$, die so erhaltene Lösung gibt nach weiterer 47.1 stündiger Bestrahlung $A_t = 0.0232$, während eine frische Ameisensäurelösung mit $A_0 = 0.0356$ nach 47.1 stündiger Bestrahlung $A_t = 0.0245$ gibt, so daß also bei der Bestrahlung keine die Zersetzungsgeschwindigkeit beschleunigenden oder merklich verzögernden Produkte entstehen.

Die vorstehend angeführten Ameisensäurelösungen waren mit ausgekochtem Wasser von einer spezifischen Leitfähigkeit von $1.45 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm bei 25° bereitet worden. Daß aber Luft und Kohlensäuregehalt hier keine Rolle spielen,

erkennt man daraus, daß mit nicht ausgekochtem Wasser bereitete Ameisensäurelösungen die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit ergeben.

Um zu sehen, wie weit die Wirksamkeit der Lampe konstant geblieben war, wurden schließlich wieder 75 cm³ mit obigem ausgekochten Wasser bereiteter Lösung mit $A_0 = 0.1007$ durch 41.7 Stunden bestrahlt, worauf sich $A_t = 0.0865$, $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} = 26 \cdot 10^{-3}$ ergab, gegenüber dem zuerst gefundenen Werte (33) betrug somit die Abnahme nach zusammen mehr als 300-stündiger Brenndauer etwa 20%. Für $A_0 = 0.2134$ wurde nach 28 Stunden $A_t = 0.2008$, $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} = 34 \cdot 10^{-3}$ gefunden, es war somit die Absorption der für die Zersetzung hier wirksamen Strahlen, deren Wellenlänge, nach dem negativen Ergebnis der Bestrahlung im Glasgefäße zu schließen, zwischen 0.34 und 0.22 μ liegen mußte, schon in zehntelnormalen Ameisensäurelösungen recht weitgehend.

Bei sämtlichen bestrahlten Lösungen hatte die aus dem molaren Leitvermögen abgeleitete Dissoziationskonstante innerhalb der möglichen Versuchsfehler den für Ameisensäure gültigen Wert beibehalten. Es war somit aus der Ameisensäure keine Oxalsäure entstanden und die seinerzeit¹ bei der Bestrahlung von Toluol in Gegenwart von Wasser beobachtete Oxalsäure muß somit entweder direkt aus Toluol oder aus Benzoesäure entstanden sein.

Die Abnahme der Dichten der bestrahlten Lösungen ist, falls man nur die Differenzen gegenüber der Dichte von reinem Wasser berücksichtigt, prozentuell ungefähr ebenso groß wie die Abnahme des Säuretitors. Letztere dürfte hauptsächlich auf Zersetzungen im Sinne der Gleichungen $\text{HCOOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ und $\text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen sein.²

¹ Diese Sitzungsber. 128. Bd., 831 (1919), Mitteilungen des Radiuminstitutes Nr. 119.

² Vgl. D. Berthelot und H. Gaudechon, Comptes rendus, 151, 478, 1349.

B. Bestrahlung mit Radiumpräparaten.

Durch 1632stündige Einwirkung bei 2 bis 8° der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17 auf eine wässrige Ameisensäurelösung mit $A_0 = 0.1044$ Molen im Liter nimmt der Gehalt auf $A = 0.1017$ ab, während die aus dem gefundenen Leitvermögen berechnete Dissoziationskonstante unverändert bleibt. Es entsteht also aus der Ameisensäure auch in der durchdringenden Radiumstrahlung keine Oxalsäure und anscheinend auch keine andere Säure als etwa Spuren von Kohlensäure. Die Analyse des Bariumsalzes stimmt für ameisensäures Barium.

Dichte und Brechungsexponent der bestrahlten Lösung stimmen innerhalb der möglichen Versuchsfehler mit den entsprechenden Werten beim Blindversuche überein.

2. Benzoesäure.

A. Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe.

Bei der Bestrahlung von wässrigen Benzoesäurelösungen in Quarzgefäßen mit der Quecksilberlampe in der gleichen Versuchsanordnung wie bei den Ameisensäurelösungen trat stets neben Gelbfärbung auch eine Erhöhung der molaren Leitfähigkeit ein. Aus letzterer wurde die Dissoziationskonstante (k) so als läge reine Benzoesäure vor berechnet und daraus nach der Mischungsregel mit den k -Werten $6.5 \cdot 10^{-5}$, beziehungsweise $2.09 \cdot 10^{-4}$ für die reine Benzoe-, beziehungsweise Ameisensäure der Gehalt an letzterer.

Auf diese Weise erhält man, wie Leitfähigkeitsmessungen mit nicht bestrahlten Mischungen von Benzoesäure und Ameisensäure bekannter Zusammensetzung zeigen, noch bis zu einem Ameisensäuregehalte von 9 Äquivalentprozenten angenähert richtige Werte.

Nach 22.5stündiger Bestrahlung einer ursprünglich $A_0 = 0.02912$ normalen Benzoesäurelösung, für welche $k \cdot 10^5$ bei dieser, der halben und der viertel Konzentration zu 6.55, 6.66 und 6.75 gefunden worden war, erhält man nach Ersatz des verdunsteten Wassers $A_t = 0.02918$, $k \cdot 10^5 = 7.04, 7.00, 7.05$, entsprechend 3.8, 3.5 und 3.8% Ameisensäure (Am.).

In einer Lösung mit ursprünglich $A_0 = 0.02568$, $k \cdot 10^5 = 6.61, 6.69, 6.75$ findet man nach 47 stündiger Bestrahlung $A_t = 0.02573$, $k \cdot 10^5 = 8.25, 8.09, 7.76$ entsprechend 12.1, 11.0 und 8.8 Am.

Nach 54 stündiger Bestrahlung einer Lösung mit ursprünglich $A_0 = 0.01412$, $k \cdot 10^5 = 6.57, 6.54, 6.58$ findet man $A_t = 0.01415$, $k \cdot 10^5 = 7.18, 7.11$ entsprechend 4.2 und 4.7 Am, während die gleiche Lösung, gleichlang im Glasgefäße bestrahlt, $A_t = 0.01415$, $k \cdot 10^5 = 6.39, 6.40$ gab und überdies farblos geblieben war. Es kommen also für die Zersetzung der Benzoesäure nur Strahlen von geringerer Wellenlänge als 0.34μ in Betracht.

Im zweiten der hier angeführten Versuche zeigen die berechneten Ameisensäurekonzentrationen einen stark absteigenden Gang, und zwar auch dann, wenn man die genaue Rechnung unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der Dissoziation für ein Benzoesäure-Ameisensäuregemisch durchführt.

Es kann daher die Annahme, daß nur ein solches vorlag, nicht mehr mit genügender Genauigkeit zutreffen, vielmehr muß noch eine dritte Säure vorhanden gewesen sein. Es wurden nun zu Vergleichszwecken die Leitfähigkeiten von Benzoesäure-Ameisensäure- und Oxalsäuregemischen bekannter Zusammensetzung gemessen und daraus in gleicher Weise wie oben die k und Am. berechnet. Auch sie weisen einen stark absteigenden Gang auf. Durch Intrapolation kann man die bestrahlte Lösung des zweiten Versuches als bestehend aus 93% Benzoesäure, $5\frac{1}{2}$ bis 5% Ameisensäure und $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ % Oxalsäure annehmen.

Nun wurde seinerzeit¹ bei etwa ebensolanger Bestrahlung von Toluol in Gegenwart von Wasser in einem nur wenig kleineren Lampenabstande ein 0.024 normales Säuregemisch erhalten, das nur zu zirka 44% aus Benzoesäure, dagegen zu rund 36% aus Ameisensäure und zu etwa 20% aus Oxalsäure bestanden haben dürfte.

¹ Diese Sitzungsber. 128. Bd., 831 (1919), Mitteilungen des Radiuminstitutes Nr. 119.

Im Hinblick auf die sehr viel geringere Zersetzung, die, wie obiger Versuch zeigt, ursprünglich reine Benzoesäure in wässriger Lösung erfährt, wird man schließen müssen, daß ein Teil der bei dem Toluolversuche vorgefundenen Ameisensäure und Oxalsäure direkt aus dem Toluol und nicht sekundär aus primär gebildeter Benzoesäure entstanden ist.

Weder die Dichten noch die Brechungsexponenten der bestrahlten Lösungen wiesen gegenüber den entsprechenden Werten der nicht bestrahlten Lösungen die möglichen Versuchsfehler übersteigende Unterschiede auf. Zwischen dem Gewichte des Bariumsalzes aus der bestrahlten und dem aus der nichtbestrahlten Lösung war kein Unterschied zu erkennen, was bei den geringen Mengen und dem Umstande, daß auch ersteres zu etwa 93% aus Bariumbenzoat bestanden haben mußte, nicht weiter auffallend war, zumal das Bariumsalz aus der bestrahlten Lösung noch gelb war und somit noch organische Verunreinigungen enthalten haben mußte. Alle im Quarzkolben bestrahlten Lösungen reduzierten ammoniakalische Silberlösung augenblicklich schon in der Kälte, es mußte also außer Ameisensäure¹ noch eine andere reduzierende Substanz entstanden sein. Auch der Verbrauch an Permanganat in schwefelsaurer Lösung bis die Rötung langsamer zu verschwinden begann, war bei den bestrahlten Lösungen sehr viel größer als bei den nichtbestrahlten.

Im Gegensatz zur Ameisensäure sehen wir, daß bei der Benzoesäure die Zersetzungsgeschwindigkeit, als deren Maß wir in erster Linie die in der oben besprochenen Weise berechneten Ameisensäurekonzentrationen annehmen können, rascher zunimmt als die Konzentration. Verdoppelung der letzteren bedingt etwa Vervierfachung der Zersetzungsgeschwindigkeit.

B. Bestrahlung mit Radiumpräparaten.

Eine Lösung mit ursprünglich $A_0 = 0.01412$, $k \cdot 10^5 = 6.57$, 6.54 , 6.58 wurde durch 2302 Stunden bei 2 bis 8° der Einwirkung der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des

¹ Die beim Eindampfen der bestrahlten Lösungen schon an ihrem stechenden Geruch zu erkennen war.

Präparates Nr. 17 ausgesetzt. Die Lösung war noch stärker gelb geworden als die zwei Tage lang mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösungen und reduzierte ebenso wie diese schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, während die farblos gebliebene Lösung des Blindversuches kein Reduktionsvermögen zeigte. Gegenüber letzterer war auch ein sehr viel stärkerer Verbrauch von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu beobachten. Der Brechungsexponent war unverändert geblieben, die Dichte zeigte nur eine geringfügige, die möglichen Versuchsfehler nicht übersteigende Erhöhung.

Der Titer hatte sich etwas erhöht, da A_t nunmehr $= 0.01439$ gefunden wurde gegenüber 0.01416 beim Blindversuche. Während bei letzterem $k \cdot 10^5$ praktisch unverändert zu $6.32, 6.42, 6.30$ gefunden wurde, ergab sich beim Radiumversuche $k \cdot 10^5 = 11.32, 10.44, 9.43$, entsprechend $33.9, 27.4, 20.4$ Am. oder nach der früher erwähnten genaueren Weise berechnet $34.1, 28.7, 22.4\%$ Ameisensäure.

Sowohl die nach der einen als auch die nach der anderen Art berechneten Ameisensäuremengen zeigen einen stark absteigenden Gang, was beweist, daß die Annahme, es läge nur ein Benzoesäure-Ameisensäuregemisch vor, hier ebensowenig zutrifft wie bei der oben besprochenen mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösung. Es muß auch hier noch eine stärkere Säure, also zweifellos die Oxalsäure entstanden sein. Durch Vergleich mit der Leitfähigkeit von Benzoesäure-Oxalsäure-Ameisensäurelösungen bekannter Zusammensetzung findet man, daß die mit dem Radiumsalze bestrahlte Lösung etwa 5 Äquivalentprocente Oxalsäure und etwa 10 bis 12 Äquivalentprocente Ameisensäure enthalten haben dürfte.

Das Gewicht des aus der bestrahlten Lösung gewonnenen Bariumsalzes war etwas größer als sich für Bariumbenzoat berechnete. Da der Titer zugenommen hatte und zweifellos die schon an ihrem Geruche beim Eindampfen der nicht neutralisierten Lösung erkennbare Ameisensäure entstanden war, wäre das Gegenteil zu erwarten gewesen. Es mußten also auch noch unter der Mitwirkung des Luftsauerstoffes

nichtsaurer, nichtflüchtige organische Substanzen entstanden sein, worauf auch die Gelbfärbung und das Reduktionsvermögen deuteten.

Die schon in einer beträchtlichen Anzahl von Fällen gemachte Beobachtung, daß die durchdringenden Radiumstrahlen analoge Wirkungen wie das Quarzglasultraviolett hervorbringen, kann auch hier wieder bestätigt werden. Während aber z. B. bei der Ameisensäurelösung unter den Versuchsbedingungen eine etwa sechsstündige Bestrahlung mit der Quecksilberlampe die gleiche Zersetzung hervorgerufen hätte wie die 1632 stündige Einwirkung der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 mg Radiummetall enthaltenden Präparates, war bei der Benzoesäurelösung, wenn man die in der besprochenen Weise berechneten Ameisensäuremengen als Maß annimmt, nach 54 stündiger Bestrahlung erst etwa ein Sechstel der Wirkung erzielt, die ein 110 mg Radiummetall enthaltendes Präparat in 2300 Stunden hervorbrachte. Haben wir also bei der Ameisensäure das Verhältnis von etwa 270 : 1, so ist es bei der Benzoesäure etwa 7 oder 8 : 1.

Bei der seinerzeitigen Untersuchung der Produkte die eine nahezu zweijährige Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Toluol bei Gegenwart von Wasser ergeben hatte, konnte in dem erhaltenen Säuregemische nur Benzoesäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Da aus den nunmehrigen Versuchen hervorgeht, daß erstere Säure in dieser Strahlung zweifellos auch etwas Oxalsäure entstehen läßt, so muß letztere auch in dem aus Toluol schließlich erhaltenen Säuregemische vorhanden gewesen sein. Dadurch erklärt sich auch der freilich nur geringe, die möglichen Versuchsfehler nicht erreichende absteigende Gang, den die ähnlich wie hier aus der Leitfähigkeit berechneten Prozentgehalte an Ameisensäure mit sinkender Gesamtkonzentration aufwiesen.

Für die Bildung der Ameisensäure und der Oxalsäure aus der Benzoesäure liegt wohl die Annahme einer bimolekularen Reaktion zwischen je zwei von den hier wirksamen Radiumstrahlen entsprechend beeinflussten Molekeln der letzteren Säure am nächsten. Da aber die Zahl dieser Molekeln bei genügender Menge und Reichweite der wirksamen Strahlen der

Benzoessäurekonzentration proportional sein muß, so folgt die Proportionalität der Bildungsgeschwindigkeit dieser beiden ersteren Säuren mit dem Quadrate der Benzoessäurekonzentration.

Berechnet man auf Grund dieser Annahme und der Zusammensetzung der nach 2300 stündiger Bestrahlung erhaltenen Lösung die im Wasser-Toluolversuche, also nach mehr als 16000 stündiger Bestrahlung, zu erwartenden relativen Mengen der drei Säuren, so erhält man gegen 74% Benzoessäure, 18% Ameisensäure und 9% Oxalsäure.

Diese Zahlen sind für die beiden ersteren Säuren, wenn man annimmt, daß außerdem noch etwa die Hälfte obiger Ameisensäuremenge direkt aus dem Toluol entsteht, wohl möglich, dagegen für die Oxalsäure mindestens um das Dreifache zu hoch. Man wird also ein noch rascheres Ansteigen der Bildungsgeschwindigkeit der Oxalsäure als mit dem Quadrate der Benzoessäurekonzentration annehmen müssen oder eine besondere Begünstigung des Entstehens der Oxalsäure bei der Bestrahlung einer Lösung von ursprünglich reiner Benzoessäure gegenüber den Verhältnissen beim Wasser-Toluolversuche, wo ja zwei flüssige Phasen vorlagen.

Oxalsäurebildung durch eine Reaktion zwischen Benzoesäure und Ameisensäure kommt nicht oder doch nur in ganz untergeordnetem Maße in Betracht, sonst hätte, wie man sich durch eine Überschlagsrechnung überzeugen kann, beim Wasser-Toluolversuche sehr viel mehr Oxalsäure entstehen müssen als bei dem hier mit ursprünglich reiner Benzoesäurelösung ausgeführten.

Werden 100 cm^3 gewöhnliches destilliertes Wasser in der gleichen Versuchsanordnung durch 2300 Stunden der Einwirkung der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates »Kopf« ausgesetzt, so steigt das spezifische Leitvermögen bei 25° von $2 \cdot 42 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm auf $2 \cdot 56 \cdot 10^{-6}$. Die Alkaliaufnahme aus dem Glase spielt also bei den Versuchen keine Rolle und beeinträchtigt nicht die aus der Änderung des Leitvermögens der bestrahlten Lösungen gezogenen Schlüsse.