

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 192

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

17. Die Einwirkung auf stickstoffhaltige organische Verbindungen

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Oktober 1926)

Bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen wurden je 80 bis 105 cm^3 der betreffenden Verbindung selbst oder ihrer wässrigen Lösungen in gedämpften, mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm^3 Inhalt in der Kasse der Radiumkammer des Instituts der Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17 ausgesetzt, das im Jahre 1911 110·4 mg Radiummetall in 392·8 mg Radium-Bariumchlorid enthalten hatte. Das Präparat war in ein Glasgefäß eingeschlossen, das in eine in die zu bestrahlende Flüssigkeit tauchende Eprovette eingeschmolzen war. In der Kasse befand sich gleichzeitig kein anderes Präparat von vergleichbarer Stärke. In derselben Kammer, jedoch außerhalb der Kasse, aber gleichfalls vor Licht geschützt, wurden stets 60 bis 120 cm^3 der gleichen Flüssigkeit in gleichen Erlenmeyerkolben als Blindversuche gleichlang aufbewahrt.

Im folgenden ist mit m die Zahl der in der Sekunde durch die Radiumstrahlen veränderten Molekeln der bestrahlten Flüssigkeit bezeichnet, mit n die der Ionenpaare, die von dem in der Lösung absorbierten Anteil der β - und der γ -Strahlung pro Sekunde im Dampf der betreffenden Flüssigkeit erzeugt worden wären. Unter der früher gemachten Annahme, daß unter den Versuchsbedingungen ein Viertel der von RaC ausgehenden primären β -Strahlen in die Flüssigkeit gelangen kann, ist $n = 3 \cdot 10^{13}$ Ionenpaare für die wässrigen Lösungen und $5 \cdot 10^{13}$ für die übrigen hier untersuchten Flüssigkeiten. Dabei wird vorausgesetzt,¹ daß die spezifische Ionisation der β - und γ -Strahlen ebenso groß ist wie die der α -Strahlen, also 0·82 für Wasserdampf und 1·29, d. h. gleich der spezifischen Ionisation von Benzoldampf für α -Strahlen, für die übrigen hier bestrahlten Flüssigkeiten. Die Absorption der γ -Strahlen ist der Dichte der bestrahlten Flüssigkeit proportional gesetzt.

¹ Vgl. Zeitschr. f. phys. Ch., 98, 488, 489 (1921); p. 488, Z. 22 u. 23 von oben lies 22·10³, 23·10³ und 24·10³.

I. Die Einwirkung auf Harnsäure in wässriger Lösung.

A. Ohne Zusätze.

0·0159 g Harnsäure wurden in dreimal¹ destilliertem Wasser zu 250 cm³ gelöst und davon 105 cm³ durch 1820 Stunden bei 10 bis 14° bestrahlt, der Rest als Blindversuch aufbewahrt. Sowohl in der bestrahlten als auch in der nicht bestrahlten Lösung war Schimmelbildung eingetreten, in der ersteren aber mehr, was mit der seinerzeit² bei wässrigen Rohrzuckerlösungen gemachten Beobachtung übereinstimmt, daß die durchdringenden Radiumstrahlen unter den Versuchsbedingungen die Schimmelbildung begünstigen.

Die Dichte $d \frac{17^\circ}{4^\circ}$ wurde bei der bestrahlten Lösung gleich 0·99878 bei der nichtbestrahlten gleich 0·99880 gefunden, also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit übereinstimmend.

Je 24·94 cm³ der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösungen wurden mit 5 Tropfen einer 1 prozentigen Methylorange-lösung versetzt, wobei beide Lösungen gelb wurden, die bestrahlte aber schwächer als die nicht bestrahlte. Die Lösungen wurden sodann mit 0·0992 n. Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung versetzt und mit zirka $\frac{1}{15}$ n. Barytlauge zurücktitriert. Bis die bestrahlte Lösung gerade noch gelb war, betrug der Verbrauch an obiger Salzsäure 0·09 cm³, bis zur Übergangsfarbe 0·13 cm³ und bis zur Rotfärbung 0·15 cm³, für die nicht bestrahlte Lösung waren die entsprechenden Werte 0·27, 0·29 und 0·32 cm³. Bis zur Erreichung der gleichen Farbe werden also bei der bestrahlten Lösung im Mittel um 0·17 cm³ $\frac{1}{10}$ n. HCl weniger verbraucht als bei der nicht bestrahlten. Der Unterschied entspricht somit $7 \cdot 10^{-4}$ Gramm-äquivalenten pro Liter.

Je 24·94 cm³, die mit 0·62 cm³ obiger Salzsäure versetzt waren, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator bei der bestrahlten Lösung 0·93 cm³, bei der nichtbestrahlten 0·67 cm³ 0·06507 n. Barytlauge bis zur Rötung. Der Unterschied umgerechnet auf die 0·0992 n. Salzsäure entspricht wieder 0·17 cm.

Je 24·94 cm³ der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator 0·0018, beziehungsweise 0·0015 g, so daß also der Unterschied innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler blieb. Die Rückstände wurden in je 25 cm³ Wasser gelöst und mit 5 Tropfen 1prozentiger Methylorange-lösung versetzt. Bis die gelbe Farbe in die Übergangsfarbe, beziehungsweise nach rot umschlug wurden bei der Lösung des aus-

¹ Einmal im großen Destillationsapparate des Instituts, sodann je einmal mit alkalischer Permanganatlösung und mit Kaliumhydrosulfat unter Benützung von Zinnkühlern.

² Wiener Akad. Ber., II a. 121, 1399 (1912). Diese Mitteilungen Nr. 22.

dem Radiumversuch erhaltenen Rückstandes 0.12 , beziehungsweise 0.16 cm^3 obiger Salzsäure verbraucht, während für die Lösung des aus dem Blindversuch erhaltenen Rückstandes die betreffenden Zahlen 0.11 und 0.15 cm^3 waren. Es zeigten also die aus den Rückständen erhaltenen Lösungen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit den gleichen acidimetrischen Titer.

Bei 25° betrug das spezifische Leitvermögen der bestrahlten Lösung $0.527 \cdot 10^{-4}$ reziproke Ohm, das der nicht bestrahlten Lösung $1.196 \cdot 10^{-4}$. Es war somit durch die Bestrahlung auf weniger als die Hälfte zurückgegangen.

Nimmt man den Unterschied im Chlorwasserstoffverbrauch bei der bestrahlten und der nichtbestrahlten Lösung als Maß für die zersetzten Molekeln Harnsäure an, so wurden in den insgesamt bestrahlten 105 cm^3 pro Sekunde $m = 6.6 \cdot 10^{12}$ Molekeln zersetzt und $\frac{m}{n}$ beträgt somit rund 0.2 .

B. In Gegenwart von Lithiumkarbonat.

0.25 g Lithiumkarbonat und 0.50 g Harnsäure wurden in dreimal destilliertem Wasser zu 250 cm^3 gelöst und davon 105 cm^3 durch 1488 Stunden bei 10 bis 12° bestrahlt.

Je 24.94 cm^3 erforderten mit Methylorange als Indikator bei der bestrahlten, Lösung bis sie gerade noch gelb waren 6.65 cm^3 0.0992 n . Salzsäure, bis zur Übergangsfarbe 6.68 cm^3 und bis zur Rötung 6.70 cm^3 , für die nicht bestrahlte Lösung wurden 6.76 , 6.79 , beziehungsweise 6.81 cm^3 verbraucht, also stets um 0.11 cm^3 mehr bis zur Erreichung der gleichen Farbe. Es war somit der Minderverbrauch an Chlorwasserstoffsäure bei der bestrahlten Lösung gegenüber der nichtbestrahlten etwas kleiner als bei dem vorgegangenen Versuche ohne Lithiumkarbonat mit etwa 30 mal kleinerer Harnsäuremenge.

Je 24.94 cm^3 der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach dem Abdampfen und dreistündigen Verweilen im Vakuumexsikkator einen hygroskopischen Rückstand, der extrapoliert auf den Moment der Entnahme aus dem Exsikkator 0.0709 , beziehungsweise 0.0704 g betrug, nach 24stündiger Verwahrung wurden in gleicher Weise 0.0703 und 0.0706 g gefunden, nach 28 Tagen 0.0681 und 0.0688 . Ein die Meßgenauigkeitsgrenzen übersteigender Unterschied ließ sich somit nicht beobachten. Dies trifft auch für die Dichten $d \frac{13.2^\circ}{4^\circ}$ zu, da

für die bestrahlte Lösung 1.00114 , für die nicht bestrahlte 1.00116 gefunden wurde und ebenso für das spezifische Leitvermögen bei 25° , für das sich 0.001822 , beziehungsweise 0.001807 reziproke Ohm ergab. Letzteres ist auffallend mit Rücksicht auf den starken relativen Rückgang, den das Leitvermögen der ohne Zusatz von Li_2CO_3 bestrahlten Harnsäurelösung erfuhr.

Nimmt man wieder den Unterschied im Chlorwasserstoffverbrauch bei der bestrahlten und der nichtbestrahlten Lösung als Maß für die zersetzten Molekeln Harnsäure an, so erhält man für letztere pro Sekunde in den insgesamt bestrahlten 105 cm^3 $m = 5 \cdot 2 \cdot 10^{12}$, somit innerhalb der möglichen Versuchsfehler den gleichen Wert wie bei dem früheren Versuche, trotzdem im zweiten Falle die Harnsäurekonzentration, wie schon erwähnt, rund 30 mal größer war als im ersten. Auch $\frac{m}{n}$ ist wieder rund 0·2.

Über die Natur der Einwirkungsprodukte läßt sich, da sich diese wegen ihrer verschwindend geringfügigen Konzentration nicht fassen ließen, nur die Aussage machen, daß sie in wässriger Lösung eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration bewirken.

II. Die Einwirkung auf Pyridin.

A. Nicht getrocknetes Pyridin.

82 g der bei 116 bis 118° bei 745 mm Druck übergangenen, vollständig farblosen Mittelfraktion von Merck'schem Pyridin waren nach 2329 stündiger Bestrahlung bei 10 bis 14° gelbbraun geworden, während das Pyridin des Blindversuches nur gelbstichig geworden war.

Für die Dichte des bestrahlten Pyridins wurde $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0\cdot97854$, für die des nicht bestrahlten $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0\cdot97816$ gefunden, somit für erstere ein merklich (0·00038) höherer Wert.

Je $10\cdot032 \text{ cm}^3$ des bestrahlten, beziehungsweise des nicht bestrahlten Pyridins hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator 0·0026 g, beziehungsweise 0·0008 g einer gelben harzartigen Masse.

B. Pyridin-Wassergemisch.

Von Pyridin, das bei 112 bis 120° überdestilliert war, wurden 65·84 g in 149·67 g Wasser gelöst und 105 cm^3 dieser Lösung durch 3816 Stunden bei 3 bis 10° bestrahlt. Danach war es zweifellos stärker gebräunt als das allerdings nur etwa drei Fünftel solange bestrahlte reine, nicht getrocknete Pyridin des vorangegangenen Versuches, die Lösung des Blindversuches war hellgelb geworden.

Die Dichte der letzteren wurde zu $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1\cdot00247$, die des bestrahlten Pyridins zu $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1\cdot00268$ gefunden. Es war also letztere Dichte wieder merklich (0·00021) höher als erstere. Ja mit Rücksicht

darauf, daß das bestrahlte Pyridin-Wassergemisch nur etwa 30% Pyridin enthielt, war der Unterschied sogar größer als beim reinen, nicht getrockneten Pyridin.

Das spezifische Leitvermögen der bestrahlten Lösung war bei 25° rund sechsmal so groß als das der Lösung vom Blindversuche, nämlich $26 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ reziproke Ohm gegen $4 \cdot 52 \cdot 10^{-5}$. Dieser große Unterschied ist auffallend, denn wurde das ohne Wasserzusatz bestrahlte Pyridin und das des betreffenden Blindversuches im gleichen Verhältnisse mit Wasser verdünnt, so wurde für das spezifische Leitvermögen von ersterem $1 \cdot 48 \cdot 10^{-5}$ reziproke Ohm gefunden, für das des letzteren $1 \cdot 69 \cdot 10^{-5}$ ebenfalls bei 25°. Im völligen Gegensatze zu der bestrahlten wässrigen Pyridinlösung zeigt somit das bestrahlte reine, nicht getrocknete Pyridin nach dem Auflösen in Wasser eher ein kleineres Leitvermögen als das nicht bestrahlte. Es muß somit die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf wässrige Lösungen von Pyridin wenigstens teilweise zu anderen Produkten führen als die auf reines Pyridin. Es ist möglich, daß es sich dabei um eine sekundäre Reaktion zwischen dem aus dem Wasser in der Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsperoxyd und Pyridin selbst oder von dessen primären Einwirkungsprodukten handelt.

Je $20 \cdot 06 \text{ cm}^3$ der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator $0 \cdot 0073 \text{ g}$, beziehungsweise $0 \cdot 00055 \text{ g}$ eines ähnlichen Rückstandes, wie er beim reinen Pyridin erhalten worden war.

C. Getrocknetes Pyridin.

Von Merck'schem Pyridin, das nach der Vorschrift von Schenk und Römer¹ getrocknet worden war, wurden 105 cm^3 der bei nochmaliger Destillation gewonnenen Mittelfraktion durch 2592 Stunden bei 3 bis 10° bestrahlt. Es war braun geworden und zeigte

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 97742$ gegenüber $0 \cdot 97739^2$ des betreffenden Blind-

versuches, der Unterschied liegt also im gleichen Sinne, ist aber weit kleiner als bei den früheren Versuchen. Dies war so auffallend, daß die Dichten von noch vorhandenen Resten des Pyridins, das bei dem unter A mitgeteilten Versuche bestrahlt, beziehungsweise als Blindversuch aufbewahrt worden war, abermals bestimmt wurden.

Es wurde nunmehr $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 97866$, beziehungsweise $0 \cdot 97832$

¹ Ber. d. D. Ch. Ges., 57, 1343 (1924).

² J. v. Zawidzki (Chem. Ztg., 30, 299) gibt $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 97794$, Dunstan und Stubbs geben $0 \cdot 97817$ [Proc. Chem. Soc., 24, 224 (1908)] an; es muß daher sowohl das von Zawidzki als auch das von den letzteren Autoren gemessene Pyridin noch etwas wasserhaltig gewesen sein.

gefunden. Die Zahlen sind von den unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung gefundenen wohl etwas abweichend, da das Pyridin während der etwa einjährigen Aufbewahrungszeit — im Dunkeln, in mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Glasgefäßen — wohl Spuren von Wasser aufgenommen haben konnte, der Unterschied zwischen den Dichten des bestrahlten und des nicht bestrahlten Pyridins ist aber praktisch derselbe ($0\cdot00034$ gegen $0\cdot00038$) wie er zuerst gefunden worden war.

Auch das bei diesem Versuch (C) bestrahlte Pyridin zeigte, nachdem es in gleicher Weise durch 13 Monate bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, eine kleine Erhöhung der Dichte, da nunmehr $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0\cdot97753$ gefunden wurde. Von diesem

Pyridin wurden $39\cdot4\text{ g}$ der Destillation unterworfen; über 38 g gingen bei 745 mm bei $112\cdot5$ bis $115\cdot5$ (i. D.) über. Im Fraktionierkolben verblieben

$0\cdot85\text{ g} = 2\cdot2\%$. Das Destillat zeigte $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0\cdot97748$, also eine

um $0\cdot00005$ geringere Dichte als das nicht destillierte, bestrahlte Pyridin und war vollkommen farblos. Der Unterschied in den Dichten ist größer als der zwischen dem bei diesem Versuche (C) erhaltenen nicht destillierten, bestrahlten und dem nicht destillierten, nicht bestrahlten Pyridin, doch übersteigt die Abweichung nicht die möglichen Beobachtungsfehler. Der Unterschied in den Dichten scheint demnach in erster Linie auf Einwirkungsprodukte zurückzuführen zu sein, die im Rückstande bleiben. Von dem letzteren wurden $0\cdot745\text{ g}$ auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es hinterblieben $0\cdot0080\text{ g}$ einer braunen Schmiere.

Von dem Pyridin des Blindversuches wurden, nachdem es in gleicher Weise durch 13 Monate aufbewahrt worden war, $18\cdot7\text{ g}$ destilliert. Über 18 g davon gingen bei 111 bis 114° bei 745 mm Druck über, zurück blieben $0\cdot35\text{ g} = 1\cdot9\%$. Davon hinterließen $0\cdot246\text{ g}$ nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator $0\cdot0003\text{ g}$ oder auf das Gewicht des gesamten Destillationsrückstandes umgerechnet $0\cdot0004\text{ g}$ und für $39\cdot4\text{ g}$ Pyridin $0\cdot002\text{ g}$ gegenüber $0\cdot009\text{ g}$ für $39\cdot4\text{ g}$ des bestrahlten Pyridins. Sowohl der Rückstand des bestrahlten als auch der des nicht bestrahlten Pyridins waren nur zum weitaus kleineren Teile in Äther löslich, denn nach dem Auswaschen mit Äther hinterblieben von ersterem $0\cdot0069\text{ g}$, entsprechend 86% , als unlöslich.

Unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung hinterließen je $10\cdot032\text{ cm}^3$ des bestrahlten, beziehungsweise des nicht bestrahlten Pyridins nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen im Vakuumexsikkator $0\cdot0017\text{ g}$, beziehungsweise $0\cdot0002\text{ g}$ eines braun gefärbten Rückstandes. Die Differenz beträgt somit $0\cdot0015\text{ g}$, was mit der Differenz der Rückstände nach 13 monatiger Aufbewahrung von $0\cdot007\text{ g}$ für $39\cdot4\text{ g} = 40\cdot3\text{ cm}^3$ gut übereinstimmt und ebenso mit der beim nichtgetrockneten Pyridin erhaltenen

(0.0018 g), dagegen erheblich geringer ist als bei der Pyridinlösung in Wasser, wo sie, umgerechnet auf 10 cm³ Lösung, 0.0034 g und umgerechnet auf 10 cm³ Pyridin, die in der Lösung enthalten waren, 0.0109 g betragen hätte.

Sieht man die Unterschiede der Gewichte der Rückstände beim bestrahlten und beim nicht bestrahlten Pyridin als Maß für die stattgefundenene Einwirkung an, vernachlässigt man daher etwaige flüchtige Einwirkungsprodukte und ferner die Gewichts-differenz, die sich ergibt beim Übergange des Pyridins in diese nicht- oder schwerflüchtigen Körper, so findet man, daß pro Sekunde Bestrahlung in den insgesamt bestrahlten 83 cm³ des nicht getrockneten Pyridins $m = 1.3 \cdot 10^{13}$ Molekeln zersetzt worden sind, für das in Wasser gelöste Pyridin (105 cm³) findet man $2.0 \cdot 10^{13}$ und für die bestrahlten 105 cm³ des getrockneten Pyridins ergibt sich, je nach dem, ob man die sofort oder die 13 Monate später durchgeführte Bestimmung des Rückstandes der Rechnung zugrunde legt,

$m = 1.3 \cdot 10^{13}$, beziehungsweise $1.5 \cdot 10^{13}$. Für $\frac{m}{n}$ erhält man beim

nicht getrockneten Pyridin 0.3, bei der Pyridinlösung 0.7, beim getrockneten Pyridin wieder 0.3. Es sind also jedenfalls m und n von der gleichen Größenordnung.

Über die Natur der Einwirkungsprodukte läßt sich bei den geringfügigen Mengen, die davon erhalten wurden, nichts aussagen. Nach der Schwerlöslichkeit in Äther und dem makro- und mikroskopischen Aussehen zu urteilen, besteht aber vielleicht zwischen den aus dem bestrahlten und dem nicht bestrahlten Pyridin erhaltenen Rückstände, abgesehen von dem sehr großen quantitativen Unterschiede, kein sehr großer qualitativer.

Als spezifisches Leitvermögen bei 25° wurden für das bestrahlte, getrocknete Pyridin $1.9 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm gefunden, für das des Blindversuches $0.36 \cdot 10^{-6}$. Das Verhältnis ist also 5:1, somit ungefähr das gleiche wie bei dem in wässriger Lösung bestrahlten Pyridin.

III. Die Einwirkung auf Anilin.

Von Kahlbaum'schem Anilin wurden 100 g der bei 183 bis 183.5° und 747 mm übergegangenen Mittelfraktion durch 2568 Stunden bei 9 bis 13° bestrahlt. Danach war es rotbraun geworden, während das Anilin vom Blindversuche fast farblos geblieben war. Ersteres zeigte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01719$, letzteres 1.01710 .¹

¹ Perkin [Journ. Chem. Soc. Lond., 69, 1207 (1896)] gibt für $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1.0191$ an, entsprechend $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.0161$.

Im Gegensatz zum Pyridin ließ sich beim bestrahlten Anilin keine Erhöhung des Leitvermögens beobachten gegenüber dem Anilin des Blindversuches. Je 24.94 cm^3 des bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Anilins hinterließen nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade und dem Trocknen im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz 0.0081 , beziehungsweise 0.0010 g . Umgerechnet auf die bestrahlten rund 100 cm^3 betrug die Differenz im Gewichte des Rückstandes gegenüber dem des Anilins vom Blindversuche somit 0.028 g . Macht man die gleiche Annahme wie beim Pyridin, so findet man, daß pro Sekunde der Bestrahlung $m = 2.0 \cdot 10^{13}$ Molekeln Anilin zersetzt worden sind und es ist daher $\frac{m}{n} = 0.4$.

Nach 10 monatiger Aufbewahrung im Dunkeln bei Zimmertemperatur in mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen, gedämpften Glasgefäßen, waren die Dichten des bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Anilins auf $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01743$, beziehungsweise 1.01732 gestiegen.

Es wurden nun von ersterem 41.12 g , von letzterem 42.18 g hintereinander aus dem gleichen Fraktionierkolben destilliert. In beiden Fällen gingen die ersten 10 bis 12 Tropfen trüb über und die Hauptmenge destillierte bei 743 mm Druck bei 182 bis 183° (i. D.). Einschließlich des erwähnten Vorlaufes wurden vom bestrahlten Anilin 39.7 g schwachgelbes Destillat von der Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01738$ erhalten, vom nicht bestrahlten 41.14 g nahezu farbloses Destillat von der Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.01728$ (ohne den erwähnten trüben Vorlauf und ohne die letzten 3 g : 1.01723). Der Rückstand im Fraktionierkolben betrug bei der Destillation des bestrahlten Anilins $1.38 \text{ g} = 3.36\%$ der der Destillation unterworfenen Anililmengen, beim nicht bestrahlten $0.93 \text{ g} = 2.22\%$. Es war somit der Unterschied in den Dichten der Destillate praktisch gleich groß geblieben wie vor der Destillation und unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung. Durch die Destillation hatten beide Dichten etwas abgenommen. Der Rückstand im Fraktionierkolben war beim bestrahlten Anilin größer als beim nicht bestrahlten, ähnlich wie wir es später beim Nitrobenzol finden werden. Vom Rückstand nach der Destillation des bestrahlten Anilins hinterließen 1.202 g nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade, dem Trocknen bei 120° und mehrstündigem Verweilen im Vakuum über Chlorkalzium 0.0159 g oder reduziert auf den gesamten Rückstand von 1.38 g 0.0183 g . Vom Destillationsrückstande des nicht bestrahlten Anilins hinterließen 0.754 g , ebenso behandelt 0.0035 g entsprechend 0.0043 g auf 100 g bestrahltes, beziehungsweise nicht bestrahltes Anilin bezogen erhält man 0.044 g , beziehungsweise 0.010 g . Die Differenz beträgt daher 0.034 g , somit $m = 2.4 \cdot 10^{13}$. $\frac{m}{n} = 0.5$.

IV. Die Einwirkung auf Nitrobenzol.

A. Trockenes Nitrobenzol.

Von Kahlbaum'schem Nitrobenzol wurden 120 g der bei 753 mm Druck und 209° (i. D.) übergegangenen Mittelfraktion durch 3507 Stunden bei 2 bis 7° bestrahlt. Während das Nitrobenzol des Blindversuches seine ursprüngliche gelbgrüne Farbe behalten hatte,

war das bestrahlte rotbraun geworden und zeigte die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19799$ gegen $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19787$ bei ersterem.

Die Dichte des bestrahlten Nitrobenzols war somit höher als die des nicht bestrahlten. Vom ersteren wurden 10 cm^3 mit 40 cm^3 Wasser geschüttelt, das mit 2 Tropfen einer 1 prozentigen alkoholischen Phenolphthaleinlösung und 0.05 cm^3 0.06507 n. Barytlauge rot gefärbt worden war. Die Rotfärbung verschwand sofort und erst nach Zusatz von 0.29 cm^3 der gleichen Lauge war die wässrige Schicht rotgelb gefärbt und wurde dauernd gelb, nachdem durch die Wirkung der Luftkohensäure die Phenolphthaleinrötung verschwunden war. Die wässrige Lösung war trüb und zeigte an der Grenze gegen die Nitrobenzolschicht schleimige Ausscheidungen. Wurde das Nitrobenzol vom Blindversuch in gleicher Weise mit Wasser geschüttelt, so betrug der Verbrauch bis zur Rotfärbung nur 0.12 cm^3 der gleichen Barytlauge, die wässrige Schicht war klar und nach Beseitigung der Phenolphthaleinrötung durch die Luftkohensäure fast farblos.

Der Unterschied zwischen dem Laugenverbrauche für je 10 cm^3 des bestrahlten und des nicht bestrahlten Nitrobenzols beträgt somit 0.17 cm^3 0.06507 n. Lauge, dies entspricht für die insgesamt bestrahlten 100 cm^3 $1.1 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten.

Macht man nun die Annahme, daß jedem Grammäquivalent Barytlauge, das beim Radiumversuche mehr verbraucht wurde als beim Blindversuche, eine Grammmolekel unter dem Einfluß der Radiumstrahlen verändertes Nitrobenzol entspricht, so waren von letzterem $1.1 \cdot 10^{-4}$ Grammmolekeln verändert worden oder pro Sekunde

$m = 5.3 \cdot 10^{12}$ Molekeln, so daß $\frac{m}{n} = 0.1$ sich ergibt.

Aus der gelben Farbe der wässrig-alkalischen Lösung ist zu schließen, daß das sauer reagierende Einwirkungsprodukt Nitrophenol ist, und zwar wie aus der rotgelben Farbe seines später zu erwähnenden Bariumsalmes hervorgeht, hauptsächlich Ortho- und weniger Para-Nitrophenol, denn das Bariumsalmes des ersteren ist scharlachrot, das des letzteren gelbbraun. Je 20 cm^3 der austitrierten, filtrierten wässrigen Lösung ergaben beim Radium-, beziehungsweise Blindversuche 0.0032 g , beziehungsweise 0.0013 g Trockenrückstand. Die Differenz beträgt somit 0.0019 g , während sich, da der Mehrverbrauch an Barytlauge für 40 cm^3 0.17 cm^3 , für 20 cm^3 daher 0.085 cm^3 betrug, für das Bariumsalmes von Nitrophenol 0.0011 g berechnet.

Die bei der Bestrahlung entstandene, Barytlauge verbrauchende Verbindung läßt sich mit neutralem Wasser nicht aus dem Nitrobenzol ausschütteln, denn wurden 10 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols mit 20 cm^3 Wasser geschüttelt und dieses vom Nitrobenzol getrennt, so bleibt die wässrige Schicht farblos und verbraucht mit Phenolphthalein versetzt nur einen Tropfen obiger Barytlauge zur

Rötung. Dies spricht nicht dagegen, daß der sauer reagierende Körper *o*-Nitrophenol war. Denn wurden in 10 cm^3 Nitrobenzol 0.0134 g *o*-Nitrophenol aufgelöst und wurde dann mit neutralem Wasser geschüttelt, so blieb dieses farblos, während es auf Zusatz von 0.03 cm^3 obiger Barytlauge und abermaliges Schütteln sofort gelb wurde und mit Phenolphthalein versetzt, bis es rotgelb wurde 1.6 cm^3 Barytlauge verbrauchte (ber. 1.49 cm^3). Damit ist auch der Beweis erbracht, daß sich *o*-Nitrophenol in den hier in Betracht kommenden Mengen mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit titrieren läßt. Dies geht auch aus folgendem Versuche hervor: 0.120 g *o*-Nitrophenol wurden in 15 cm^3 Alkohol gelöst und mit Wasser auf 100 cm^3 aufgefüllt; 5 cm^3 der so erhaltenen Lösung verbrauchten 0.70 cm^3 0.06507 n. Barytlauge (ber. 0.66 cm^3).

Das bestrahlte Nitrobenzol hatte bei 25° ein spezifisches Leitvermögen von $1.1 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm, das des Blindversuches von weniger als $1 \cdot 10^{-7}$. Durch Ausschütteln mit Wasser geht das Leitvermögen des bestrahlten Nitrobenzols auf $0.5 \cdot 10^{-6}$ zurück. Dagegen zeigt Nitrobenzol, das in 100 cm^3 0.134 g *o*-Nitrophenol gelöst enthält, also etwa das Neunfache der im bestrahlten Nitrobenzol durch Titration festgestellten Menge, kein gegenüber dem des Nitrobenzols vom Blindversuche erhöhtes spezifisches Leitvermögen, denn es wurde letzteres bei 25° kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm gefunden.

Von 28.72 g des bestrahlten Nitrobenzols wurden 27.81 g Destillat erhalten, die bei 208 bis 208.5° (i. D.) und 742 mm Druck übergangen. Der erste Tropfen des Destillats war trüb. Der schwarzbraune Rückstand betrug $0.91\text{ g} = 3.17\%$. Das Destillat zeigte die gelbgrüne Farbe des reinen Nitrobenzols und einschließlich des erwähnten ersten trüben Tropfens $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 1.19800$. Die Dichte hatte sich durch die Destillation also praktisch nicht geändert. Das spezifische Leitvermögen des Destillates betrug bei 25° weniger als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, also ungefähr ebenso viel wie das des nicht bestrahlten Nitrobenzols. Der das erhöhte Leitvermögen bewirkende Körper muß daher im Rückstande geblieben sein. Von 29.81 g des Nitrobenzols vom Blindversuche wurden im gleichen Fraktionierkolben mit dem gleichen Thermometer, wie sie für das bestrahlte Nitrobenzol verwendet worden waren, 29.09 g Destillat erhalten, das bei 742 mm Druck und 208.5° bis 209° (i. D.) übergang und dessen erster Tropfen gleichfalls trüb war. Im Fraktionierkolben blieben dagegen nur $0.66\text{ g} = 2.21\%$ zurück, die nur wenig dunkler als das Destillat waren. Letzteres hatte die Dichte $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 1.19793$, die somit gleichfalls etwas geringer war als die des Destillates vom bestrahlten Nitrobenzol und etwas größer als die des nicht destillierten Nitrobenzols vom Blindversuche; 35 g

eines neuen Anteils des letzteren ergaben bei der Destillation im gleichen Fraktionierkolben $0.70\text{ g} = 2.0\%$ Rückstand, also ebenfalls erheblich weniger als das bestrahlte Nitrobenzol. Wurden von dem zuletzt erhaltenen Nitrobenzol die ersten und die letzten Tropfen getrennt aufgefangen, so zeigte die Mittelfraktion $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19811$, was in hinlänglicher Übereinstimmung mit dem von Kahlbaum¹ gefundenen Werte $d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.20328$ steht, der für $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19835$ ergibt, und dem von Linebarger² angegebenen $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1.20200$ entsprechend $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19848$, während das Nitrobenzol Walden's, der $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.1972^3$ findet; noch etwas wasserhältig gewesen sein dürfte.

Im Schrifttum⁴ findet sich die Angabe, daß Nitrobenzol sehr hygroskopisch sei. Dies ist übertrieben, denn es nimmt zwar Spuren von Wasser leicht auf, so daß der erste Tropfen des Destillates trüb übergeht und der Schmelzpunkt, wie Hansen⁵ zeigen konnte, etwas herabgedrückt wird, nicht aber größere Mengen von Wasser. Denn 37.935 g Nitrobenzol, das 0.1% Nitrophenol enthielt und die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19827$ zeigte, wiesen, nachdem sie durch $11\frac{1}{2}$ Stunden in einem offenen 100 cm^3 -Kolben aufbewahrt worden waren, der in einen mit Wasser von 25° gefüllten Thermostaten so tiefeintauchte, daß die 14 mm weite, 10 cm über der 24 cm^2 großen Flüssigkeitsoberfläche befindliche Öffnung die Wasseroberfläche um 7 cm überragte, nur eine Gewichtszunahme von 0.0018 g auf und erst nach $16\frac{1}{2}$ Stunden betrug letztere $0.0078\text{ g} = 0.02\%$, während die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19789$ gefunden wurde, also um 0.00038 kleiner als ursprünglich.

Von dem nicht destillierten, bestrahlten Nitrobenzol wurden 20 cm^3 mit 20 cm^3 Wasser, das 0.6 cm^3 0.06507 n . Barytlaugé enthielt, ohne Zusatz von Phenolphthalein versetzt und geschüttelt, die Schichten getrennt und die gelb gefärbte wässrige Schicht filtriert; 15 cm^3 davon hinterließen nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen über Chlorkalzium im Vakuum 0.0038 g eines rotgelb gefärbten Rückstandes, während sich für das Bariumsalz des Nitrophenols 0.0060 g berechnet.

Auflösung von 0.134 g *o*-Nitrophenol in 100 cm^3 Nitrobenzol bewirkt eine Erhöhung der Dichte des letzteren von $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19819$

¹ Zeitschr. f. phys. Ch., 26, 646 (1898).

² Americ. Chem. Journ., 18, 442 (1896).

³ Zeitschr. f. phys. Ch., 65, 141 (1909).

⁴ Beilstein, V, 233 (4. Aufl. 1922).

⁵ Zeitschr. f. phys. Ch., 48, 593 (1904).

auf 1·19833, also um 0·00014. Nun beträgt, wie oben erwähnt, der Unterschied zwischen der Dichte des bestrahlten und der des nicht bestrahlten Nitrobenzols 0·00012, was 0·115 g *o*-Nitrophenol in 100 cm³ Nitrobenzol entsprechen würde oder 8·3·10⁻⁴ Grammolekeln, während die Titration nur 1·1·10⁻⁴ Grammolekeln ergeben hatte. Aus ersterem Werte würde sich $m = 4·0·10^{13}$ Molekeln und $\frac{m}{n} = 0·8$ berechnen. Nitrophenol ist aber sicher nicht das einzige

Einwirkungsprodukt, es stellt daher die durch die Titration ermittelte Einwirkung nur die untere Grenze dar, während die durch obige Rechnung aus der Dichte gefundene allerdings auch nur dann die obere Grenze darstellt, wenn alle anderen Einwirkungsprodukte pro Molekel die Dichte im Durchschnitt stärker erhöhen als *o*-Nitrophenol, was unwahrscheinlich ist. Immerhin bleiben höchstwahrscheinlich m und n auch hier von der gleichen Größenordnung.

Wie oben angegeben wurde, zeigt das destillierte, bestrahlte Nitrobenzol jedenfalls keine kleinere Dichte als das nicht destillierte und der Unterschied zwischen der Dichte des bestrahlten und der des nicht bestrahlten Nitrobenzols wird durch die Destillation nur auf etwa 60% des ursprünglichen Betrages herabgedrückt, aber jedenfalls nicht beseitigt. Es muß daher der größere Teil der die Erhöhung der Dichte bedingenden Einwirkungsprodukte mit den Nitrobenzoldämpfen flüchtig sein. In Bezug auf das *o*-Nitrophenol trifft dies auch wirklich zu: Von dem mit 0·134 g *o*-Nitrophenol in 100 cm³ versetzten Nitrobenzol wurden etwa 55 g destilliert. Abgesehen von zirka 1 g Vorlauf und 0·73 g Rückstand wurden 52·54 g von der bei 208·5 bis 209° und 743 mm Druck übergegangenen Hauptfraktion erhalten, die $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1·19827$ zeigte

gegenüber 1·19833 der ursprünglichen Lösung und 1·19819 des zur letzteren verwendeten Nitrobenzols, d. h. das Destillat wies noch 60% des Unterschiedes zwischen den Dichten der ersteren und des letzteren auf. Je 10 cm³ des Destillates mit je 40 cm³ Wasser geschüttelt verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 1·25 cm³, beziehungsweise 1·35 cm³ 0·06507 n. Barytlauge bis zur Rotgelbfärbung, entsprechend 0·113 bis 0·122 g *o*-Nitrophenol in 100 cm³; es waren somit 80 bis 90% der vorhandenen 0·134 g *o*-Nitrophenol ins Destillat übergegangen.

Dies entspricht gut den Beobachtungen beim bestrahlten Nitrobenzol, wo der Laugenverbrauch für das destillierte Produkt — 10 cm³ mit 40 cm³ Wasser — 0·20 cm³ beträgt, also rund 70% vom Verbrauch (0·29 cm³) für das nicht destillierte Nitrobenzol.

B. Feuchtes Nitrobenzol.

Die bei 209° (i. D.) und 753 mm Druck übergegangene Mittelfraktion von Kahlbaum'schem Nitrobenzol wurde mit reinstem Wasser

durchgeschüttelt, von diesem im Scheidetrichter getrennt und sodann wurden 120 g dieses feuchten Nitrobenzols durch 3359 Stunden bei 3° bis 13° bestrahlt. Nach dieser Zeit erschien es eher noch dunkler als das ungefähr gleich lang bestrahlt gewesene trockene Nitrobenzol und zeigte die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.19730$, während letztere für das der

Farbe nach unverändert gebliebene Nitrobenzol des Blindversuches 1.19724 betrug. Das bestrahlte feuchte Nitrobenzol weist also ebenso wie das bestrahlte trockene Nitrobenzol eine höhere Dichte als das nicht bestrahlte auf, doch ist der Unterschied nur halb so groß wie beim trockenen.

Während das spezifische Leitvermögen bei 25° für das nicht bestrahlte feuchte Nitrobenzol kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm gefunden wurde, also ungefähr eben so groß wie das des nicht bestrahlten trockenen Nitrobenzols, wird das Leitvermögen des bestrahlten feuchten Nitrobenzols mit $2 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm ungefähr doppelt so hoch gefunden als das des bestrahlten trockenen Nitrobenzols.

Je 10 cm^3 , beziehungsweise 20 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols mit je 40 cm^3 Wasser, die mit zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0.05 cm^3 0.06507 n. Barytlauge rot gefärbt worden waren, durchgeschüttelt, verbrauchten 0.28, beziehungsweise 0.52 cm^3 Barytlauge bis zur Rotgelbfärbung der wässrigen Schicht, die vorher gelb wird und nach Beseitigung der Phenolphthaleinrötung durch die Luftkohensäure es wieder wird. Beim Blindversuche bleibt die wässrige Schicht dagegen zunächst farblos und verbraucht bis zur Rötung nur 0.08, beziehungsweise 0.13 cm^3 , so daß der Mehrverbrauch für 10, beziehungsweise 20 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols 0.20, beziehungsweise 0.39 cm^3 beträgt. Für die bestrahlten 100 cm^3 entspricht dies somit einem Mehrverbrauche von $1.3 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten Alkali. Daraus berechnen sich unter den früheren Annahmen $m = 6.5 \cdot 10^{12}$ zu Nitrophenol unter der Wirkung der Radiumstrahlen oxydierte Nitrobenzolekeln pro Sekunde und $\frac{m}{n}$ ergibt sich wieder zu rund 0.1.

Eine Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit des Nitrophenols wird also durch die Anwesenheit geringer Wassermengen nicht hervorgerufen, ebensowenig anscheinend eine Veränderung der entstehenden Verbindungen. Wie beim Versuche mit trockenem Nitrobenzol zeigt auch hier die beim Durchschütteln mit verdünnter Lauge erhaltene wässrige Schicht schleimige Ausscheidungen.

Schließlich wurden 40 cm^3 des bestrahlten Nitrobenzols mit 40 cm^3 Wasser und 0.8 cm^3 obiger Barytlauge ausgeschüttelt, 30 cm^3 der filtrierten, wässrigen Schicht auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Vakuum über Chlorkalzium getrocknet. Er war wieder rotgelb und wog 0.0060 g, während sich für das

Bariumsalz von Nitrophenol 0·0079 g für obige Menge Barytlauge reduziert auf 30 cm^3 berechnen.

V. Die Einwirkung auf Orthonitrotoluol.

Von Kahlbaum'schem Orthonitrotoluol wurden 120 g der bei 742 mm Druck und 219·5 bis 220° (i. D.) übergegangenen Mittelfraktion, für die $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15786^1$ gefunden worden war, durch 1968 Stunden bei 11 bis 14° bestrahlt. Danach war es deutlich gelb geworden, während die Farbe des Nitrotoluols vom Blindversuche ungefähr in der Mitte stand zwischen der des bestrahlten und der schwach gelbgrünen des frisch destillierten Nitrotoluols.

Für die bestrahlte Verbindung wurde $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15786$ und 1·15782, im Mittel also 1·15784, für die nicht bestrahlte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15788$ und 1·15790 oder im Mittel 1·15789 gefunden. Die Dichte des bestrahlten Nitrotoluols war somit im Gegensatze zu der des bestrahlten Nitrobenzols jedenfalls nicht größer als die der nichtbestrahlten Verbindung, sondern eher kleiner, doch bleibt der diesbezügliche Unterschied innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

Je 10 cm^3 , beziehungsweise 20 cm^3 des bestrahlten Nitrotoluols mit je 40 cm^3 Wasser geschüttelt, das mit 2 Tropfen einer 1prozentigen alkoholischen Phenolphthaleinlösung und 0·05 cm^3 0·06507 n. Barytlauge rot gefärbt worden war, verbrauchten bis zur dauernden Rötung 0·65 und 0·61 cm^3 , beziehungsweise 1·20 cm^3 der gleichen Lauge, während der Verbrauch für das Nitrotoluol des Blindversuches 0·58 und 0·60, beziehungsweise 1·10 cm^3 betrug. Nimmt man an, daß jedes der durch diesen Mehrverbrauch von im Mittel 0·09 cm^3 Lauge für je 20 cm^3 Nitrotoluol angezeigten Säureäquivalente aus je einer Molekel *o*-Nitrotoluol entstanden ist, so sind pro Sekunde Bestrahlungsdauer in den insgesamt bestrahlten 100 cm^3 Nitrotoluol $2·5 \cdot 10^{12}$ Molekeln zu Säure — wohl Orthonitrobenzoesäure — oxydiert worden und es ist somit $\frac{m}{n} = 0·05$.

¹ Perkin [Journ. of the Chem. Soc. of London, 69, 1181 (1896)] findet $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1·1572$, entsprechend $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·1538$, während Patterson (ebenda 93, 1853) $d \frac{16^\circ}{4^\circ} = 1·16742$ und $d \frac{40^\circ}{4^\circ} = 1·14472$ beobachtet, was linear interpoliert $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·15891$ ergibt.

Dieser Wert ist offenbar nur die untere Grenze für die durch die Strahlenwirkung pro erzeugbares Ionenpaar veränderte Molekelzahl, da bei der Bestrahlung nicht nur Säuren entstanden sein werden. Das spezifische Leitvermögen bei 25° betrug beim bestrahlten Nitrotoluol $2 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, beim nicht bestrahlten weniger als $1 \cdot 10^{-7}$. Der Unterschied ist also weit kleiner als beim Nitrobenzol.

Von $47 \cdot 67$ g des bestrahlten Nitrotoluols gingen bei 751 mm und 220 bis $220 \cdot 5^\circ$ (i. D.) $46 \cdot 46$ g über, im Fraktionierkolben verblieben $1 \cdot 19$ g = $2 \cdot 50\%$. Von $47 \cdot 50$ g des Nitrotoluols vom Blindversuche gingen beim gleichen Drucke im gleichen Fraktionierkolben mit dem gleichen Thermometer bei 220 bis $220 \cdot 5^\circ$ (i. D.) $46 \cdot 42$ g über und im Fraktionierkolben blieben $1 \cdot 07$ g = $2 \cdot 31\%$. Der Rückstand bei der Destillation der bestrahlten Flüssigkeit war somit auch hier größer, doch ist der diesbezügliche Unterschied viel kleiner als beim Nitrobenzol und übersteigt nicht die möglichen Versuchsfehler.

Beide Destillate zeigten bei 25° ein spezifisches Leitvermögen, das kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm war; der das etwas erhöhte Leitvermögen des bestrahlten Nitrotoluols bewirkende Körper war somit im Rückstande geblieben.

Die Dichten der aus dem bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Nitrotoluol erhaltenen Destillate wurden zu $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1 \cdot 15782$, beziehungsweise $1 \cdot 15777$ gefunden. Im Gegensatz zu der Beobachtung vor der Destillation ergab sich also nunmehr die erstere Dichte als etwas höher, doch bleibt der Unterschied innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Bei den analog wie früher mit je 20 cm^3 der destillierten Flüssigkeiten ausgeführten Titrationsen wurden für das bestrahlte Nitrotoluol $1 \cdot 20$ cm^3 , für das nicht bestrahlte $1 \cdot 10$ cm^3 Barytlauge verbraucht. Der Gesamtverbrauch und der Unterschied waren somit durch die Destillation nicht verändert worden, die dafür verantwortliche Säure muß also mit den Nitrotoluoldämpfen unter den Versuchsbedingungen praktisch vollkommen flüchtig sein.

Von dem oben erwähnten Destillationsrückstande von $1 \cdot 19$ g der bestrahlten Flüssigkeit hinterließen $1 \cdot 02$ g bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet $0 \cdot 0045$ g, entsprechend $0 \cdot 0053$ für den gesamten Rückstand. Von den $1 \cdot 07$ g Destillationsrückstand des nicht bestrahlten Nitrotoluols hinterließen $0 \cdot 90$ g $0 \cdot 0018$ g, entsprechend $0 \cdot 0021$ für den gesamten Rückstand. Der Unterschied für 48 g Nitrotoluol beträgt somit $0 \cdot 0032$ g und für die insgesamt bestrahlten 120 g $0 \cdot 0080$ g. Dies entspricht unter den früher gemachten Voraussetzungen $6 \cdot 3 \cdot 10^{12}$ Molekeln Nitrotoluol, die pro Sekunde zersetzt worden sind, woraus $\frac{m}{n} = 0 \cdot 1$ folgt. Es ist dies somit ein etwas kleinerer

Wert, als jener ($0 \cdot 2$), der seinerzeit¹ bei der Einwirkung der durch-

¹ Wiener Akad. Ber., II a. 128, 839 (1919), diese Mitteilungen Nr. 119.

dringenden Radiumstrahlung auf Toluol bei Anwesenheit von Wasser gefunden worden ist. Die Einwirkung auf *o*-Nitrotoluol ist auch geringer als die auf Nitrobenzol, doch sind, wie sich aus obigen Ausführungen ergibt, die *m* und *n* auch in ersterem Falle von der gleichen Größenordnung.

Zusammenfassung.

Die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf wässrige Lösungen von Harnsäure wird bei Anwesenheit und bei Abwesenheit von Lithiumkarbonat bei gleicher Bestrahlungsdauer ungefähr gleich groß gefunden. Die Zahl der dabei veränderten Harnsäuremolekeln (*m*) ist von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare (*n*), da $\frac{m}{n} = 0.2$ gefunden wird.

Bei der gleichen Bestrahlung von getrocknetem und nicht getrocknetem Pyridin, beziehungsweise einer Lösung von Pyridin in Wasser wird $\frac{m}{n} = 0.3$, beziehungsweise 0.7 gefunden, außerdem eine beträchtliche Erhöhung der Dichte und des Leitvermögens. Bei Anilin findet keine Erhöhung des letzteren, sondern nur eine Erhöhung der Dichte statt; $\frac{m}{n}$ ergibt sich hier zu 0.4. Anilin und Pyridin sowie dessen wässrige Lösung sind nach der drei- bis viermonatigen Bestrahlung rotbraun geworden. Gleiches gilt auch für trockenes und für feuchtes Nitrobenzol. Berechnet aus dem in beiden Fällen entstandenen *o*- und *p*-Nitrophenol ist $\frac{m}{n} = 0.1$.

Doch können letztere nicht die einzigen Einwirkungsprodukte sein, da sie die beobachtete Erhöhung der Dichte und des Leitvermögens nicht erklären würden. Immerhin bleiben *m* und *n* wohl auch hier von der gleichen Größenordnung. Orthonitrotoluol hat nach zirka 2000stündiger Bestrahlung seine Farbe von gelbgrün nach grün verändert und zeigt eine kleine Erhöhung des Leitvermögens und des Laugenverbrauches gegenüber der nicht bestrahlten Flüssigkeit. Berechnet aus der Gewichts-differenz der

Trockenrückstände ist $\frac{m}{n} = 0.1$.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung der »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Ich spreche dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aus.