

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

18. Die Einwirkung auf Azetyl- und Benzoylchlorid

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

A. Versuchsanordnung.

Bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen wurden je etwa 80 cm^3 Benzoylchlorid bzw. 105 bis 110 cm^3 Azetylchlorid oder seiner Lösungen in Benzol oder Toluol in gedämpften, mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm^3 Inhalt in der Kasse der Radiumkammer des Wiener Radiuminstitutes der Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17 ausgesetzt. Letzteres hatte im Jahre 1911 in 392.8 mg Radiumbariumchlorid 110.4 mg Radiummetall — bezogen nach der γ -Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard — enthalten.

Das Präparat war in ein Glasgefäß eingeschlossen, das in eine in die zu bestrahlende Flüssigkeit tauchende Epruvette eingeschmolzen war. In der Kasse befand sich gleichzeitig kein anderes Präparat von vergleichbarer Stärke. In derselben Kammer, außerhalb der Kasse, ebenfalls vor Licht geschützt, wurden 80 — 100 cm^3 des gleichen Säurechlorids bzw. seiner Lösungen in ähnlichen Erlenmeyerkolben als Blindversuche gleich lang aufbewahrt.

Wie bei den früheren Untersuchungen wird wieder mit m die Zahl der in der Sekunde veränderten Molekeln der bestrahlten Flüssigkeit bezeichnet, wo aber auch in der nicht bestrahlten Flüssigkeit solche vorhanden waren, die Differenz gegen diese.

Die Zahl 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, findet sich unter n angegeben. Bei der Berechnung der n wurde wie früher vorausgesetzt, daß unter den Versuchsbedingungen ein Viertel der von RaC ausgehenden primären β -Strahlen in die Flüssigkeit gelangen konnte. Ferner wurde die spezifische Ionisation der β - und der γ -Strahlen ebenso groß wie die der α -Strahlen angenommen und für den Dampf von Azetylchlorid ebenso groß wie für den von Äthylalkohol, nämlich 1.23 , für den von Toluol und Benzoylchlorid ebenso groß wie für den von

Benzol, also 1·29. Die spezifische Ionisation für die Lösungen wurde nach der Mischungsregel berechnet. Die Absorption der γ -Strahlen ist der Dichte der bestrahlten Schicht proportional gesetzt. Entsprechend der Vergrößerung des Reaktionsraumes von rund 100 cm^3 bei den früheren auf rund 110 cm^3 bei den hier mitgeteilten Versuchen mit Azetylchlorid und seinen Lösungen wurden die so errechneten Werte von n noch um 3% erhöht, bei dem Versuche mit Benzoylchlorid dagegen um 7% verkleinert, da hier nur 80 cm^3 bestrahlt wurden.

B. Die Einwirkung auf Azetylchlorid.

I. Ohne Zusätze.

Aus 300 g Azetylchlorid „Kahlbaum zur Analyse“ wurden durch dreimalige unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführte fraktionierte Destillation 240 g Mittelfraktion erhalten, von der 115 g durch 1992 Stunden bei 4–10° bestrahlt wurden.

Ein Einfluß der Bestrahlung auf das spezifische Gewicht ließ sich nicht erkennen, denn das bestrahlte Azetylchlorid zeigte $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.09545, 1.09559$, im Mittel daher 1.09552, das nicht bestrahlte $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.09549, 1.09558, 1.09559$, im Mittel also 1.09555.

Das spezifische Leitvermögen bei 25° ($\kappa_{25^{\circ}}$) wurde beim bestrahlten Azetylchlorid zu $1.54 \cdot 10 \cdot 10^{-5}$, bei dem des Blindversuches dagegen nur zu $0.166 \cdot 10 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm gefunden. Es hat sich somit durch die Bestrahlung nahezu verzehnfacht.

Sowohl das bestrahlte Azetylchlorid als auch jenes des Blindversuches wurden im gleichen Kolben fraktioniert. Von ersterem ergaben 65.1 g: 6.4 g Vorlauf, 49.9 g Hauptfraktion, 6.1 g Destillationsrückstand, somit 2.7 g Verlust; vom Azetylchlorid des Blindversuches ergaben 78.0 g: 2.1 g Vorlauf, 63.6 g Hauptfraktion, 10.1 g Rückstand, also 2.2 g Verlust.

Für die Hauptfraktion des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Azetylchlorids wurden $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.09620$ bzw. 1.09611 ¹ gefunden, also kein die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigender Unterschied, wohl aber in beiden Fällen eine Zunahme der Dichte gegenüber der vor der Destillation ermittelten.

¹ Thorpe (Soc. 37, 188) findet $d \frac{0^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.13773$, Walden (Z. physikal. Chem. 55, 222) ebenfalls für $d \frac{0^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.1358$, Brühl (A. 203, 11) $d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.1051$, woraus sich hinlänglich mit obigen Werten übereinstimmend $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.0969$ bzw. 1.0974 extrapolieren läßt.

Für den Destillationsrückstand des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Azetylchlorids wurde $\kappa_{25^{\circ}} 5.00 \cdot 10^{-5}$ bzw. $0.974 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm gefunden. Ersteres war somit rund dreimal, letzteres rund sechsmal größer als das des gesamten nicht destillierten Azetylchlorids. Dementsprechend wurde das spezifische Leitvermögen der Hauptfraktion des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Azetylchlorids nur zu $\kappa_{25^{\circ}} = 10.0 \cdot 10^{-7}$ bzw. $7.75 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm gefunden. Die bei der Bestrahlung entstandenen, das Leitvermögen erhöhenden Verbindungen waren daher fast vollständig im Vorlauf und im Destillationsrückstand enthalten, so daß die Hauptfraktionen beider Destillate nahezu das gleiche, mit dem in der Literatur für reines Azetylchlorid angegebenen² übereinstimmende spezifische Leitvermögen zeigten.

Es wurde nun versucht, aus der bei der Bestrahlung eingetretenen Erhöhung des Leitvermögens Rückschlüsse auf die Natur und Menge der bei der Bestrahlung entstandenen Produkte zu ziehen. Zu diesem Zwecke wurde die Hauptfraktion des Destillates des nicht bestrahlten Azetylchlorids mit so viel Wasser versetzt, daß im Liter je 0.232 bzw. je 2.50 Mole Salz- und Essigsäure entstehen mußten. Dadurch stieg $\kappa_{25^{\circ}}$ von so $7.75 \cdot 10^{-7}$ auf $10.2 \cdot 10^{-7}$ bzw. $87.4 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm. Zusatz von so viel Wasser zur Hauptfraktion des destillierten, bestrahlten Azetylchlorids, daß im Liter je 4.16 Mole Salz- und Essigsäure entstehen mußten, erhöhte dessen spezifisches Leitvermögen von $10.0 \cdot 10^{-7}$ auf $100.2 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm. Letzterer Wert bleibt noch immer erheblich unter dem für das bestrahlte, nicht destillierte Azetylchlorid gefundenen $\kappa_{25^{\circ}} = 154 \cdot 10^{-7}$. Trotzdem hatte letzteres, wie erwähnt, eine mit der des nicht bestrahlten Azetylchlorids praktisch identische relative Dichte gezeigt ($d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1.09552$ gegen 1.09555), während die des obigen mit Wasser versetzten Azetylchlorids, dessen $\kappa_{25^{\circ}} = 100.2 \cdot 10^{-7}$ betragen hatte, auf $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1.08083$ gesunken war.

Die beobachtete Leitfähigkeitserhöhung kann somit jedenfalls nicht durch Bildung von Salz- und Essigsäure allein erklärt werden, abgesehen davon, daß das zur Erzeugung dieser beiden Säuren nötige Wasser ja nur aus Azetylchlorid selbst entstanden sein könnte. Man wird also wohl eine weitgehende Zersetzung des letzteren in Äthylen, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd annehmen müssen, ähnlich der nach I o i s t und L ö b b³ durch den elektrischen Strom bewirkten.

Vernachlässigt man bei obigen durch Wasserzusatz erhaltenen Lösungen die durch die Essigsäure neben der durch die Salzsäure bewirkten Erhöhung des spezifischen Leitvermögens und nimmt an, daß diese Erhöhung ausschließlich durch Bildung von Chlorwasserstoff zu erklären ist, so müßten sich

² W a l d e n (Z. physikal. Chem. 46, [1903], S. 138) gibt $\kappa_{25^{\circ}} = 9.53 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm an.

³ Z. Elektrochem. 11, S. 941.

davon in den bestrahlten 115 g um 0·66 bzw. 0·45 Mole mehr als beim Blindversuch gebildet haben⁴. Da aber ein Mol Chlorwasserstoff die Zersetzung von einem Mol Azetylchlorid voraussetzt, müßten von letzterem ebensoviel mehr Mole zersetzt worden sein. Demnach wäre $m = 5·6 \cdot 10^{16}$ bzw. $3·8 \cdot 10^{16}$ Molekeln, und da $n = 5 \cdot 10^{13}$ ist, würde sich $\frac{m}{n} = 1·1 \cdot 10^3$ bzw. $0·8 \cdot 10^3$ ergeben, also rund 1000mal größer als bei den meisten bisher unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung untersuchten Reaktionen.

Dies scheint dafür zu sprechen, daß die Erhöhung des Leitvermögens einen anderen Grund hat, wobei es aber schwer ist, sich eine Substanz vorzustellen, die pro Mol eine viel stärkere Erhöhung als Chlorwasserstoff hervorrufen würde. Oder man müßte annehmen, daß letzterer sowie die anderen das Leitvermögen erhöhenden Stoffe in einer Kettenreaktion gebildet werden.

Nach dem Abdestillieren auf dem Wasserbade hinterließen 5·4 g bzw. 9·4 g vom Destillationsrückstand der bestrahlten bzw. der nicht bestrahlten Lösung 0·0137 g bzw. 0·0033 g. Der erstere Rückstand bestand aus hygroskopischen feinen Nadelchen und zum weitaus größten Teil aus einer gelben Schmiere; letztere stellte den alleinigen Bestandteil des Rückstandes der nicht bestrahlten Lösung dar.

Für die bestrahlten 115 g hätte der Abdampfrückstand

$$0·0137 \cdot \frac{6·1}{5·4} \cdot \frac{115}{65·1} = 0·0273 \text{ g}$$

betragen, für die gleiche Menge des nicht bestrahlten Azetylchlorids 0·0052 g. Die Differenz ist also 0·0221 g.

Wären nun diese 0·0221 g ohne gleichzeitige Bildung flüchtiger Produkte aus Azetylchlorid entstanden, so wären dazu von letzterem $2·82 \cdot 10^{-4}$ Grammolekeln erforderlich gewesen. Demnach wäre $m = 2·38 \cdot 10^{13}$ und $\frac{m}{n} = 0·5$. Diese Zahl, der freilich nur die untere Grenze der unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung zersetzten Molekeln zugrunde liegt, ist also wieder von der Größenordnung Eins wie bei weitaus den meisten der bisher untersuchten Reaktionen.

II. Mit Zusatz von Benzol.

Um zu sehen, ob unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung Azetylchlorid auf Benzol etwa unter Bildung von Azetophenon einwirken könnte, wie dies bekanntlich nach

⁴ Je nachdem, ob man das spezifische Leitvermögen der durch Wasserzusatz zur Hauptfraktion des bestrahlten oder des nicht bestrahlten Azetylchlorids erhaltenen Lösung der Rechnung zugrunde legt.

der Friedel-Crafts'schen Synthese bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid der Fall ist, wurden 100 *g* einer Lösung in 33 *g* wie oben beschrieben gewonnenem Azetylchlorid in 127 *g* aus dem reinsten Kahlbaumschen Präparate durch Destillation über Natrium erhaltenem Benzol durch 2350 Stunden bei 4–10° bestrahlt⁵.

Danach zeigte die bestrahlte Lösung ein entschieden höheres spezifisches Gewicht als die nicht bestrahlte. Denn für erstere wurde $d_{4^{25^{\circ}}} = 0.90930, 0.90923, 0.90931$, im Mittel also 0.90928 gefunden, für die nicht bestrahlte 0.90820, 0.90838, im Mittel daher 0.90829.

Dagegen konnte kein Unterschied im spezifischen Leitvermögen bei 25° beobachtet werden. Dieses war bei beiden Lösungen kleiner als $2 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.

Nach 8stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur im Exsikkator über Chlorkalzium hinterließen 13.4 *g* der bestrahlten bzw. 8.01 *g* der nicht bestrahlten Lösung 0.0046 *g* bzw. 0.0005 *g*.

Im gleichen 50-cm³-Kolben wurden hintereinander 34.8 *g* der nicht bestrahlten und 36.5 *g* der bestrahlten Lösung destilliert. Der bis 81° nicht übergegangene Rückstand betrug im ersteren Falle 0.83 *g*, im letzteren 1.37 *g*. Er war in beiden Fällen schwach gelb gefärbt und hinterließ nach 13stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe im Exsikkator über Chlorkalzium 0.0031 *g* bzw. 0.0206 *g*.

Auf die bestrahlten 100 *g* bezogen, betragen somit die Rückstände im ersteren Falle 0.0343 *g* und 0.0062 *g*, die Differenz also 0.0281 *g*, im letzteren Falle 0.0089 *g* bzw. 0.0564 *g*, die Differenz somit 0.0475 *g*. Unter der gleichen Annahme wie früher ist somit $m = 2.6 \cdot 10^{13}$ bzw. $4.3 \cdot 10^{13}$, und da $n = 4.6 \cdot 10^{13}$, so folgt für $\frac{m}{n} = 0.6$ bzw. 0.9⁶.

Wäre aber der Rückstand aus der gleichen Anzahl Azetylchlorid- und Benzolmolekeln entstanden und bedürfte es dazu nur der Einwirkung der Radiumstrahlen auf die ersteren, so wäre *m* nur etwa halb so groß, die $\frac{m}{n}$ würden aber auch dann noch von der Größenordnung Eins bleiben. Dabei ist wieder zu berücksichtigen, daß die *m* sicher nur Minimalwerte darstellen.

Bildung von Azetophenon ließ sich jedenfalls nicht nachweisen.

⁵ Bei einer aus 112 *g* Azetylchlorid und 103 *g* Benzol bereiteten Lösung zeigte nach 4080 Stunden zwar nicht die bestrahlte, wohl aber die nicht bestrahlte Lösung auffallenderweise Bildung von zwei Schichten. Dieser Versuch wurde daher verworfen.

⁶ Bei einem weiteren Versuche hinterließen 21.3 *g* der bestrahlten bzw. 20.3 *g* der nicht bestrahlten Lösung nach 5- und 14- bzw. 3- und 12stündigem Evakuieren 0.0076 *g* und 0.0046 *g* bzw. 0.0022 *g* und 0.0016 *g* entsprechend $\frac{m}{n} = 0.5$ und 0.3.

III. Mit Zusatz von Toluol.

Da der Versuch mit Benzol, was das Entstehen von Azetophenon anbelangt, negativ ausgefallen war, mußte noch geprüft werden, ob nicht unter den Versuchsbedingungen das Azetylchlorid mit dem Wasserstoff einer Seitenkette eines Benzolderivats reagieren könnte. Es wurden daher 100 g einer Lösung von einem Gewichtsteil Azetylchlorid, das wie oben beschrieben gewonnen worden war, in vier Gewichtsteilen Toluol — gewonnen als Mittelfraktion (160 g) aus (250 g) Kahlbaum-schem Toluol „für analytische Zwecke“ — durch 2640 Stunden bei 2 bis 7° bestrahlt.

Das spezifische Gewicht der bestrahlten Lösung war $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.90037$ und 0.90029 , im Mittel also 0.90033 , das der nicht bestrahlten $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.89892$ und 0.89877 , im Mittel 0.89885 , während die Lösung vor Beginn der Bestrahlung $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.90028$ gezeigt hatte. Mit letzterer verglichen hatte also das spezifische Gewicht der bestrahlten Lösung nur eine innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegende Erhöhung erfahren, während die Erniedrigung bei der nicht bestrahlten Lösung gegenüber dem Anfangswert sehr auffallend ist, da sie jedenfalls die Versuchsfehler übersteigt.

Eine kleine Erhöhung der Dichte bei der Bestrahlung war zu erwarten. Denn vor etwa zehn Jahren⁷ konnte eine solche nach fast zweijähriger Bestrahlung von reinem Toluol in der gleichen Versuchsanordnung mit einem nahezu gleich starken Präparate von $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.85954$ auf $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.85994$ beobachtet werden, während der Wert für die nicht bestrahlte Lösung mit $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.85958$ praktisch unverändert geblieben war. Danach wäre im vorliegenden Falle für die zu vier Fünfteln aus Toluol bestehende Lösung nach der mehr als sechsmal kürzeren Bestrahlungszeit mit einem allerdings um etwa ein Drittel stärkeren Präparat eine Erhöhung der Dichte um sieben Einheiten der letzten Stelle zu erwarten gewesen, womit die tatsächlich im Mittel gegenüber dem vor der Bestrahlung gemessenen Werte beobachtete Erhöhung von fünf Einheiten der letzten Stelle zufällig fast genau übereinstimmt. Die starke Erniedrigung bei der Blindversuchslösung bleibt aber unaufgeklärt.

Je 22.6 g der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach 14- bzw. 23- und 8- bzw. 11stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe im Exsikkator über Chlorcalcium 0.0209 g bzw. 0.0094 g und 0.0041 g bzw. 0.0010 g einer

⁷ Wien. Akad. Ber. 728, IIa, 1919, S. 831: Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 119.

gelbbraunen Schmiere; die von der bestrahlten Lösung her-rührende rötete feuchtes Lackmuspapier, auch fanden sich darin einige farblose, 1—3 mm lange Nadelchen, die höchstens 1% vom Gewicht des Rückstandes ausmachten und daher nicht näher bestimmbar waren⁸.

Unter den gleichen Annahmen wie früher berechnet sich daraus $m = 6.0 \cdot 10^{13}$ bzw. $3.0 \cdot 10^{13}$, und da $n = 4.7 \cdot 10^{13}$, ergibt sich für $\frac{m}{n} = 1.3$ bzw. 0.6.

Nun hinterläßt, wie seinerzeit⁹ gezeigt werden konnte, bestrahltes Toluol einen größeren Abdampf-rückstand als nicht bestrahltes. Es wurden damals 100 $cm^3 = 86$ g Toluol in der gleichen Versuchsanordnung durch 16.344 Stunden mit dem Präparat „Kopf“, das 1911 80.5 mg Radiummetall in 118.7 mg Radiumbariumchlorid — bezogen nach der γ -Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard — enthalten hatte, bestrahlt. Danach hinterließen je 65.5 g der bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Lösung 0.0713 g bzw. 0.0021 g Rückstand nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur. Es beträgt somit die auf die bestrahlten 86 g bezogene Differenz 0.0909 g. Daraus folgt unter den früheren Annahmen $m = 1.0 \cdot 10^{13}$, und da hier $n = 3.3 \cdot 10^{13}$ beträgt, so findet man für $\frac{m}{n} = 0.3$.

Der zwei- bis viermal so große Wert, der nunmehr gefunden wird, ist somit auf die Anwesenheit des Azetylchlorids zurückzuführen. Eine Reaktion des letzteren mit Toluol, die zur Bildung von Phenylazeton geführt hätte, ließ sich indessen nicht nachweisen.

C. Bestrahlung von Benzoylchlorid.

Von der bei 194.5—196° (im Dampf) bei 746 mm Druck übergegangen Hauptfraktion von Kahlbaum schem Benzoylchlorid¹⁰ wurden 100 g durch 5567 Stunden bei 2—12° bestrahlt. Danach war es gelbstichig geworden und hatte hauptsächlich an den nicht von der Flüssigkeit bedeckten Gefäßwänden — durch ihren Schmelzpunkt identifizierte — Kristalle von Benzoesäure ausgeschieden, die sich auch zwischen Kolbenhals und Glasstopfen angesetzt hatten, so daß letzterer nicht mehr entfernt werden konnte und daher der Kolbenhals abgesprengt werden mußte. Die gesamte ausgeschiedene Benzoesäuremenge, von der sich der mit Benzoylchlorid in Berührung

⁸ Nachdem die gleiche bestrahlte Lösung durch 7 Wochen vor Feuchtigkeit aber nicht vor Licht geschützt bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war hinterließ sie beim Abdunsten im Vakuum nur die Schmiere, aber keine Nadeln.

⁹ l. c.

¹⁰ Kopp (A. 95, S. 341) gibt 198—198.3° bei 749 mm; Perkin (Soc. 69, S. 1205) 197.2° bei 760 mm; Brühl (A. 235, S. 11) 193.9—194.1° bei 742.2 mm an.

kommende Teil bei Zimmertemperatur löste ¹¹, betrug etwa 0.1 *g* bis 0.15 *g*.

Das gleich lang aufbewahrte Benzoylchlorid von Blindversuch war vollkommen farblos geblieben. Hier ließen sich keine Kristallausscheidungen erkennen; allerdings war auch hier der Glasstopfen nicht mehr entfernbar, so daß gleichfalls der Hals abgesprengt werden mußte.

Das spezifische Gewicht der bestrahlten Lösung war etwas kleiner als das der nicht bestrahlten. Denn für ersteres war $d \frac{24.95^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.20629$ und 1.20631, im Mittel 1.20630, für letzteres $d \frac{24.95^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.20661$ und 1.20656, im Mittel 1.20659.

Als spezifisches Leitvermögen bei 25° wurde beim bestrahlten Benzoylchlorid 1.69 · 10⁻⁵ und 1.78 · 10⁻⁵, im Mittel 1.74 · 10⁻⁵ rez. Ohm gefunden, beim nicht bestrahlten aber nur 5.6 · 10⁻⁷ rez. Ohm, also ein rund 30mal kleinerer Wert. Der Unterschied zwischen dem Leitvermögen der bestrahlten und dem der nicht bestrahlten Lösung war also dreimal größer als beim reinen Azetylchlorid, wobei die Bestrahlungsdauer im vorliegenden Fall allerdings auch rund dreimal so lang war.

Bei einer Fraktionierung wurden von 52.80 *g* des bestrahlten, von den an den Kolbenwänden haftenden Benzoesäurekristallen abgegossenen Benzoylchlorids 9.40 *g*, die eine leichte Opaleszenz zeigten, als Vorlauf aufgefangen, die bei 749 *mm* und 195.5—197° (im Dampf) übergegangene Hauptfraktion betrug 39.92 *g*, der Rückstand im Kolben 3.32 *g*, der Verlust somit 0.16 *g*.

Von 52.50 *g* des nicht bestrahlten Benzoylchlorids wurden bei der Destillation im gleichen Fraktionierkolben 0.78 *g* Vorlauf, 49.97 *g* bei 749 *mm* und 194.7—195.7° (im Dampf) übergegangene Hauptfraktion und 1.60 *g* Rückstand erhalten, so daß der Verlust 0.15 *g* betrug.

Der Siedepunkt der Hauptfraktion des bestrahlten Benzoylchlorids war somit um etwa 1° höher als der des nicht bestrahlten und der Rückstand im Fraktionierkolben unter gleichen Bedingungen etwa doppelt so groß.

Für die Hauptfraktion des bestrahlten Benzoylchlorids wurde $d \frac{24.95^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.20690$, für die des nicht bestrahlten 1.20683 ¹² gefunden, also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit die gleichen Werte; es müssen daher die Verbindungen, die beim nicht destillierten, bestrahlten Benzoylchlorid die Verminderung der Dichte bewirkten, mit dem Vorlauf übergegangen oder im Rückstand geblieben sein.

¹¹ Die nachstehenden Daten beziehen sich auf diese Lösung.

¹² Perkin (l. c.) gibt $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1.2112$ an, also $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.2076$.

Nach der Fraktionierung betrug das spezifische Leitvermögen der Hauptfraktion des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Benzoylchlorids $3.74 \cdot 10^{-6}$ bzw. $0.71 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm. Ersterer Wert war also durch die Destillation fünfmal kleiner geworden, so daß die bei der Bestrahlung entstandenen, die Erhöhung des Leitvermögens bewirkenden Verbindungen zum größten Teil sich im Vorlauf oder Rückstand befinden mußten und nur zum kleineren Teil in der Hauptfraktion, denn diese zeigte nur mehr ein fünfmal so großes Leitvermögen als die des nicht bestrahlten Benzoylchlorids. Die des letzteren hatte durch die Destillation nur wenig zugenommen.

Wenn auch die Temperatur des bestrahlten Benzoylchlorids zeitweilig nicht mehr als $2-3^{\circ}$ betrug, fällt doch auf, daß sich nicht nur außerhalb desselben, sondern auch von diesem gespült, feste Benzoessäure ausgeschieden und noch bei etwa $8-10^{\circ}$ erhalten hatte. Bei 22° lösen sich nämlich 3 g gepulverter Benzoessäure fast augenblicklich in 100 g Benzoylchlorid und diese Lösung scheidet auch beim Abkühlen auf 9° nichts aus. Daß in Berührung mit Benzoylchlorid feste Benzoessäure sich nicht gänzlich löste, kann somit nur auf ungenügende Diffusion zurückgeführt werden, zumal diese Lösung spezifisch leichter als das Lösungsmittel ist.

Das spezifische Gewicht einer Lösung, die in 100 g 3.02 g Benzoessäure enthält, beträgt nämlich nur $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1.20545$, während das dazu verwendete Benzoylchlorid („Kahlbaum“) $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1.20675$ gezeigt hatte. Es tritt also beim Auflösen von Benzoessäure in Benzoylchlorid eine Abnahme der Dichte ein. Feste Benzoessäure hat bekanntlich eine kleinere Dichte als Benzoylchlorid, nämlich nur $d_{4^{\circ}}^{21^{\circ}} = 1.26$.

Berechnet man aus der Dichte der obigen Lösung, welche Dichte die Benzoessäure bei 25° haben müßte, wenn sie sich ohne Volumänderung in Benzoylchlorid löste, so findet man 1.164, während seinerzeit¹⁸ in ausgezeichneter Übereinstimmung damit auf analoge Weise aus den Dichten von Lösungen der Benzoessäure in Toluol 1.165 und 1.166 gefunden worden war.

Wie erwähnt, war auch die Dichte des bestrahlten Benzoylchlorids kleiner als die des nicht bestrahlten. Wäre dieser Unterschied ausschließlich auf den Unterschied in der Menge gelöster Benzoessäure zurückzuführen gewesen, so hätten 100 g des bestrahlten Benzoylchlorids davon um 0.67 g mehr enthalten müssen als die gleiche Menge des nicht bestrahlten. Dieser Wert ist aber sicher viel zu hoch, da schon aus theoretischen Gründen Benzoessäure nicht die einzige bei der Bestrahlung direkt oder indirekt entstandene und somit im Benzoylchlorid gelöste Sub-

¹⁸ Wien. Akad. Ber. IIa, 128, 1919, S. 833. Diese Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung Nr. 119.

stanz sein kann und kaum ein Reaktionsprodukt denkbar ist, das die hohe Dichte des Benzoylchlorids noch hätte erhöhen können.

Daß noch andere Verbindungen entstanden sein mußten als Benzoessäure, geht schon aus dem Leitvermögen des bestrahlten Benzoylchlorids hervor. Denn durch Auflösen selbst von 3 g Benzoessäure in 100 g Benzoylchlorid steigt dessen spezifisches Leitvermögen bei 25° nur von $4.4 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm auf $5.0 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.

Fügt man zu 9 g dieser Lösung 0.02 g Wasser, so tritt sofort Trübung ein, ohne daß das Leitvermögen eine Änderung zeigen würde. Bleibt diese Flüssigkeit 6 Stunden lang lose verschlossen im Widerstandsgefäß in einem mit Wasser gefüllten, auf 25° eingestellten Thermostaten stehen, so bleibt sie trüb, und ihr spezifisches Leitvermögen nimmt nur auf $5.9 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm zu, während das des bestrahlten Benzoylchlorids, wie oben erwähnt, etwa 30mal größer gewesen ist.

Geringe Mengen von Chlorwasserstoff, die ja im Verlaufe der sechsständigen Einwirkung von Wasser auf Benzoylchlorid sicher entstanden sind, bewirken somit auch keine erhebliche Vergrößerung von dessen Leitvermögen.

Vernachlässigt man die im bestrahlten Benzoylchlorid bei etwa 10° gelöste Benzoessäure und rechnet für jede entstandene Molekel der letzteren eine Molekel primär zersetztes Benzoylchlorid, so erhält man $m = 3.7 \cdot 10^{13}$ ¹⁴. Da nun $n = 4.6 \cdot 10^{13}$, so wird $\frac{m}{n} = 0.8$, also wieder von der Größenordnung Eins.

Dagegen war das spezifische Leitvermögen des bestrahlten Benzoylchlorids von der gleichen Größenordnung wie die des allerdings nur ein Drittel so lange bestrahlten Azetylchlorids. Die Erklärung dieser Zunahme durch in direkter Reaktion entstandene Verbindungen würde daher wie dort auf Schwierigkeiten stoßen, was ja schon aus den obigen Ausführungen hervorgeht¹⁵.

Zur Erklärung der gefundenen Benzoessäure könnte man zunächst an eine Reaktion des Benzoylchlorids mit dem Wasserdampfe der im Kolben befindlichen Luft denken. Da letztere nur 130 cm³ betrug, konnte sie aber selbst bei 75% relativer Feuchtigkeit bei 18° nur 1.5 mg Wasserdampf enthalten. Rechnen wir die doppelte Menge für die Wasserhaut an den Innenwänden des

¹⁴ Einschließlich der maximal gelösten Benzoessäuremenge, die aber, wie oben erwähnt, sicher auch nicht annähernd erreicht wurde, erhält man allerdings ein 4- bis 5mal größeres m .

¹⁵ Ein Versuch, bei dem 112 g einer Mischung von 174 g Benzoylchlorid und 112 g Benzol durch 5760 Stunden bestrahlt worden waren, verunglückte beim Absprengen des Kolbenhalses — der Glasstopfen war auch hier festgewachsen. Der Versuch war angestellt worden, um die Frage nach einer etwaigen Benzophenonbildung zu entscheiden. Da aber der analoge Versuch mit Azetylchlorid negativ ausgefallen war, wurde von einer Wiederholung Abstand genommen, zumal bei Verwendung von Benzoylchlorid immer der Kolbenhals abgesprengt werden mußte, was mit einer Gefährdung des Radiumpräparates verbunden war.

Glasgefäßes und der Außenwand der das Präparat enthaltenden Eprouvette, so konnten daraus nur 0.03 *g* Benzoesäure entstanden sein, also höchstens ein Viertel der allein in fester Form gefundenen. Auch befand sich ungefähr die gleiche Wassermenge im Kolben der nicht bestrahlten Lösung und mußte auch dort zur Bildung von Benzoesäure führen. Um die in der bestrahlten Lösung gefundene bedeutend größere Menge an dieser Säure zu erklären, muß in der Radiumstrahlung eine Zersetzung des Benzoylchlorids stattgefunden haben, da nur so der zur Bildung der Benzoesäure nötige Wasserstoff gewonnen werden konnte. Dagegen könnte der Sauerstoff ganz oder teilweise aus der im Kolben eingeschlossenen Luft stammen¹⁶. Die darin enthaltenen 34 *mg* Sauerstoff würden zur Bildung von 38 *mg* Wasser und dieses zur Bildung von 0.26 *g* Benzoesäure aus Benzoylchlorid ausreichen, also ungefähr zum Doppelten der davon in fester Form gefundenen Menge.

Aus einer Molekel Benzoylchlorid können, wenn sich gleichzeitig Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff bilden und Verkohlung eintritt, was wegen der beobachteten Gelbfärbung nicht ausgeschlossen ist, höchstens vier Wasserstoffatome abgegeben werden. Diesen würden zwei — vielleicht unter dem Einfluß der Radiumstrahlen entstandene — Wassermolekeln und letzteren zwei sekundär aus Benzoylchlorid gebildete Benzoesäuremolekeln entsprechen. Die Zahl der in der Radiumstrahlung primär zersetzten Molekeln Benzoylchlorid wäre also dann nur halb so groß wie die der letzteren und daher auch das *m* nur halb so groß wie oben angegeben. Berücksichtigt man dagegen, daß vielleicht auch die zur Bildung der Benzoesäure nötige Wassermenge unter dem Einfluß der Radiumstrahlung entstanden ist, so würde *m* um die Hälfte größer als oben angegeben. Nimmt man dagegen an, daß die durch die Radiumstrahlen aus Benzoylchlorid freigemachten Wasserstoffatome energiereich genug sind, um mit dem Luftsauerstoff Wasser zu bilden, daß dagegen aus Benzoylchlorid nur je ein Wasserstoffatom abgespalten werden kann, während die ungesättigten Reste zu höhermolekularen Verbindungen zusammentreten, so kommt man für *m* zum Doppelten¹⁷ des oben angegebenen Betrages. Er bleibt aber auch dann noch von der gleichen Größenordnung wie *n*. Nur in dem obigen als ausgeschlossen bezeichneten Falle, daß die Abnahme der Dichte des bestrahlten Benzoylchlorids ausschließlich auf gelöste Benzoesäure zurückzuführen gewesen wäre, würde *m* 2- bis 8-, bzw. wenn auch das Wasser unter dem Einfluß der Radiumstrahlen entstanden ist, 6- bis 12mal so groß wie *n*.

¹⁶ Wofür vielleicht auch das Entstehen von Benzoesäure an den nicht von der Flüssigkeit bedeckten Gefäßwänden — also aus Benzoylchloriddampf und dort entstandenem Wasserdampf — spricht.

¹⁷ Beziehungsweise, falls auch das Wasser unter dem Einfluß der Radiumstrahlen entstanden ist, zum Dreifachen.

Zusammenfassung.

Nach etwa 2000stündiger Einwirkung der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 0.11 g Radiummetall enthaltenen Präparates auf Azetylchlorid ist dessen Dichte unverändert geblieben, während sich das spezifische Leitvermögen verzehnfacht hat. Die aus der Differenz der Gewichte der Vakuumrückstände des bestrahlten und des nicht bestrahlten Azetylchlorids berechnete Zahl der pro Sekunde veränderten Molekeln (m) des letzteren ist von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare (n), da $\frac{m}{n} = 0.5$ gefunden wird. Die Zunahme des Leitvermögens läßt sich nur durch die Annahme sekundärer Reaktionen erklären.

Nach ungefähr gleich langen Bestrahlungen in der gleichen Versuchsanordnung von Lösungen von Azetylchlorid in der vierfachen Menge Benzol bzw. Toluol zeigen die Dichten geringe Erhöhungen, und die aus den Differenzen der Gewichte der Vakuumrückstände der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösungen berechneten m sind von der gleichen Größenordnung wie die n . Bildung von Azetophenon bzw. Phenylazeton läßt sich nicht nachweisen.

Nach etwa dreimal so langer Bestrahlung in der gleichen Versuchsanordnung ist Benzoylchlorid gelbstichig geworden, zeigt eine etwas kleinere Dichte und ein 30mal höheres spezifisches Leitvermögen als das nicht bestrahlte Benzoylchlorid und Ausscheidung von Benzoesäure. Letztere kann nur in sekundären Reaktionen entstanden sein, die erörtert werden. Auch hier sind m und n wahrscheinlich von der gleichen Größenordnung. Berücksichtigt man nur die in fester Form ausgeschiedene Benzoesäure, so findet man je nach der Annahme über ihre Entstehung $\frac{m}{n}$ zwischen 0.4 und 1.6.

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