

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

XIX. Die Einwirkung auf Isobutyl- und Benzylalkohol

Von

ANTON KAILAN

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1931)

Im Jahre 1913 war beobachtet worden¹, daß in der gleichen Versuchsanordnung unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung absoluter Äthylalkohol Wasser abspaltet und unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes spurenweise zu Aldehyd und Säure oxydiert wird.

Da es nun von Interesse war, auch die Einwirkung auf höhere Alkohole zu untersuchen, wurden Isobutyl- und Benzylalkohol sowohl für sich als auch mit Benzol gemischt bestrahlt.

Dabei wurden je etwa 100 cm^3 Flüssigkeit 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, das im Jahre 1911 in 392.8 mg Radiumbariumchlorid 110.4 mg Radiummetall — bezogen nach der γ -Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard — enthalten hat. Es 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. Je 100 cm^3 der gleichen Flüssigkeit wurden vor Licht geschützt in derselben Kammer, außerhalb der Kasse, als „Kammerblindversuch“ und nicht vor Licht geschützt in einem Arbeitsraum als „Zimmerblindversuch“ in gleichen Erlenmeyerkolben gleich lang aufbewahrt.

Mit m wird die Zahl der in der Sekunde veränderten Molekeln der bestrahlten Flüssigkeit bezeichnet, wo aber auch in der nicht bestrahlten Flüssigkeit des Kammerblindversuches solche vorhanden waren, die Differenz gegen diese; n bedeutet die Zahl der Ionenpaare, die von dem im Alkohol oder dessen Lösung absorbierten Anteil der β - und der γ -Strahlung pro Sekunde im Dampf der betreffenden Flüssigkeit erzeugt worden wären. Bei der Berechnung der n wurde vorausgesetzt, daß unter den Versuchsbedingungen ein Viertel der von RaC ausgehenden primären β -Strahlen in die Flüssigkeit gelangen und darin absorbiert werden 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 Isobutylalkohol ebenso groß wie für den von Äthylalkohol, nämlich 1.23, für den von

¹ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa), 122, 1913, S. 885; diese Mitt. Nr. 41.

Benzylalkohol 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 Flüssigkeit und der mittleren Dicke der durchstrahlten Schicht proportional gesetzt.

I. Die Einwirkung auf Isobutylalkohol.

1. Ohne Zusätze.

Isobutylalkohol „Kahlbaum“ wurde nach siebenstündigem Kochen mit 500 *g* Kalk pro Kilogramm abdestilliert, wobei die zuerst übergegangenen 85 *g* getrennt aufgefangen wurden. Die Hauptmenge, etwa 800 *g*, ging bei 737 *mm* Druck (korr.) bei 106.5 bis 106.7° (i. D.) über und zeigte die relative Dichte $d_{4^0}^{25^0} = 0.79802$ und nach nochmaliger Destillation mit 20 *g* geraspelttem Kalzium, wobei hier und bei den folgenden Destillationen immer die zuerst übergehenden 10 bis 20 *cm*³ verworfen wurden, $d_{4^0}^{25^0} = 0.79794$. Von der so erhaltenen Hauptfraktion wurden 230 *g* abermals mit 5 *g* Kalzium destilliert, worauf sie $d_{4^0}^{25^0} = 0.79795$ zeigten. Der gleiche Wert wurde auch nach Wiederholung der Destillation von 110 *g* Alkohol mit 3 *g* Kalzium gefunden².

Um den Einfluß des Luftgehaltes auf die Dichte zu ermitteln, wurde der zuletzt erhaltene Isobutylalkohol ($d_{4^0}^{25^0} = 0.79795$) 15 Minuten lang unter einem Drucke von 30 bis 35 *mm* belassen, wodurch $d_{4^0}^{25^0}$ auf 0.79801 und 0.79802, im Mittel also um 0.00002 stieg, während $d_{4^0}^{25^0}$ beim Äthylalkohol, allerdings durch vollständiges Entlüften, um 0.00008 steigt.

Für die Änderung der Dichte von lufthaltigem Isobutylalkohol durch Wasserzusatz findet man unter der Voraussetzung, daß der Alkohol, der die niedrigste Dichte gezeigt hatte, wasserfrei war:

² BRUNEL, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1003, gibt

$$d_{4^0}^{25^0} = 0.79790 \text{ bis } 0.79802 \text{ und } K_{p\ 760} = 107.19 \text{ bis } 107.43^{\circ}$$

(entsprechend $K_{p\ 737} = 106.36$ bis 106.60°),

für ein anderes Präparat

$$d_{4^0}^{25^0} = 0.79784 \text{ und } K_{p\ 760} = 107.38 \text{ bis } 107.48^{\circ}$$

und für aus Urethan hergestellten Isobutylalkohol

$$d_{4^0}^{25^0} = 0.79775 \text{ und } K_{p\ 760} = 107.22 \text{ bis } 107.32^{\circ} \text{ an.}$$

Gewichtsprozent } Wasser	0	0·022	1·01	2·00	4·98 ₅	9·57
$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$	0·79794	0·79799 ₅	0·80024	0·80242	0·80860	0·81809

Es wurden nun 85 g von dem mit Kalk gekochten und nur einmal über Kalzium destillierten Isobutylalkohol ($d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·79794$) durch 4295 Stunden bei 8 bis 14° bestrahlt, worauf

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·79843 \text{ und } d \frac{24·98^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·79848,$$

im Mittel also $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·79845$ gefunden wurde, beim Kammerblindversuch

$$d \frac{24·95^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·79868 \text{ und } 0·79870,$$

im Mittel $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·79865$ und beim Zimmerblindversuch

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·79874.$$

Es hatten also alle Dichten in einem die Versuchsfehlergrenze übersteigenden Maße zugenommen, beim bestrahlten Alkohol aber am wenigsten, so daß sich beim Isobutylalkohol im Gegensatze zum Äthylalkohol keine unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung erfolgende Wasserabspaltung mit Sicherheit nachweisen ließ.

Je 15 g Isobutylalkohol wurden auf dem Wasserbad in Kugelschalen abgedampft und diese nach 20stündigem Verweilen im Vakuumexsikkator gewogen: Weder der bestrahlte Alkohol, noch der der beiden Blindversuche hinterließ einen wägbaren Rückstand.

Je 20 cm³ des bestrahlten und des nicht bestrahlten Alkohols der beiden Blindversuche wurden mit je 20 cm³ mit Phenolphthalein und 0·0625 n Barytlauge bis zur Rosafärbung versetztem Methylalkohol vermischt. Beim Zusatz des Alkohols der Blindversuche verstärkte sich die Färbung, bei dem des bestrahlten Alkohols trat sofort Entfärbung ein und bis zur Erreichung einer 5 Minuten bleibenden Rosafärbung wurden 1·2 cm³ obiger Barytlauge benötigt. Dies entspricht für die insgesamt bestrahlten 105 cm³ 3·9 · 10⁻⁴ Grammäquivalenten oder pro Sekunde Bestrahlungszeit $m = 1·5 · 10^{13}$ Äquivalenten entstandener Säure und, da $n = 4·2 · 10^{13}$, findet man $\frac{m}{n} = 0·37$.

Bei der seinerzeitigen 2132stündigen Bestrahlung von 105 cm³ Äthylalkohol mit einem 68 mg Radiummetall enthaltenden Präparate

waren insgesamt $0.60 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Säure entstanden, also $m = 4.7 \cdot 10^{12}$ Äquivalente pro Sekunde und, da hier $n = 2.6 \cdot 10^{13}$ war, betrug $\frac{m}{n} = 0.18$, also nur halb so viel wie beim Isobutylalkohol.

Je 10 cm^3 Isobutylalkohol wurden mit je $3 \text{ cm}^3 \text{ n}/40$ ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Beim bestrahlten Alkohol trat sofort tiefe Schwarzfärbung ein, der Alkohol der beiden Blindversuche blieb zunächst unverändert und zeigte erst, nachdem er 24 Stunden vor Licht geschützt aufbewahrt worden war, Dunkel-färbung, und zwar der des Zimmerblindversuches, der, wie erwähnt, während der halbjährigen Versuchsdauer nicht vor Licht geschützt gewesen war, stärker. Nach weiterem 24stündigem Stehen im Dunkeln wurde filtriert, gewaschen, das Filter getrocknet und verascht und der Rückstand geglüht. Er betrug 0.0071 g (Silber) beim bestrahlten und 0.0014 g bzw. 0.0015 g beim Kammer- bzw. Zimmerblindversuch. Als Differenz zwischen den beiden ersten Rückständen ergibt sich 0.0057 g oder in den insgesamt bestrahlten 105 cm^3 0.060 g , entsprechend $2.2 \cdot 10^{13}$ Atomen Silber pro Sekunde Bestrahlungszeit. Nimmt man an, daß jede Aldehydmolekel eine Molekel Silberoxyd zu zwei Silberatomen reduziert, so wird

$$m = 1.1 \cdot 10^{13} \text{ und } \frac{m}{n} = 0.26.$$

Auch bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Äthylalkohol war Aldehyd entstanden, aber in dem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäß, wie sich aus der dort angebrachten Korrektur für das spezifische Gewicht ergibt, etwa dreimal weniger als in dem mit Gummistopfen verschlossenen, wo von 5 cm^3 Alkohol etwa 3 mg Silber abgeschieden worden waren, was für die durch 2304 Stunden mit obigem Präparate bestrahlten 100 cm^3 60 mg Silber ergibt oder $4.1 \cdot 10^{13}$ Atome pro Sekunde, so daß unter der gleichen Voraussetzung wie oben $\frac{m}{n} = 0.78$ ist. Indessen war, wie schon seinerzeit ausgeführt worden ist, dieser Versuch, da der Gummistopfen angegriffen worden war, nicht einwandfrei.

Da nun bei dem hier allein vergleichbaren Versuch, wo sich der Äthylalkohol in einem mit einem Glasstopfen verschlossenen Gefäß befunden hatte, dreimal weniger Silber entstanden war, so findet man mit Rücksicht auf die etwas kürzere Bestrahlungszeit von 2132 Stunden $1.5 \cdot 10^{13}$ Atome Silber pro Sekunde und $\frac{m}{n} = 0.28$, somit praktisch den gleichen Wert wie beim Isobutylalkohol.

Zur Prüfung auf Persäuren wurden je 10 cm^3 des bestrahlten und des nicht bestrahlten Isobutylalkohols mit je 5 cm^3 10%iger wässriger Jodkaliumlösung versetzt. Bei ersterem trat sofort Gelbfärbung ein, und es wurden nach 0·8 Stunden Stehen im Dunkeln bis zur Entfärbung $5·6\text{ cm}^3$ und nach weiteren 95 Stunden im Dunkeln weitere $2·8\text{ cm}^3$ 0·00414 norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Der Alkohol des Kammerblindversuches war 0·9 Stunden nach dem Versetzen mit der Jodkaliumlösung noch vollkommen farblos und erst nach 96 Stunden (im Dunkeln) schwach gelb gefärbt, so daß er zur Entfärbung $0·05\text{ cm}^3$ obiger Thiosulfatlösung benötigte. Der Alkohol des Zimmerblindversuches erforderte 0·9 Stunden nach dem Jodkaliumzusatz $0·1\text{ cm}^3$ Thiosulfatlösung, nach weiteren 95 Stunden im Dunkeln war er farblos geblieben.

Nach dem Ansäuern mit je 5 cm^3 2 norm. Schwefelsäure war der Thiosulfatverbrauch beim Alkohol des Kammerblindversuches sogar größer als beim bestrahlten Alkohol, es lassen sich daher keine Schlüsse über die in der durchdringenden Radiumstrahlung entstandene Peroxydmenge ziehen, wohl aber aus obigem Titrationsergebnis vor dem Ansäuern über die gebildete Persäure: Als Differenz gegenüber dem Verbrauch beim Alkohol des Kammerblindversuches ergeben sich für die insgesamt bestrahlten 105 cm^3 Alkohol $0·00414$ norm. Thiosulfatlösung, entsprechend $1·8 \cdot 10^{-4}$ Grammolekeln einbasischer Persäure oder $7·2 \cdot 10^{12}$ Molekeln pro Sekunde, so daß $\frac{m}{n} = 0·17$ ist, d. h. etwa die Hälfte der überhaupt gefundenen Säure ist in Form von Persäure vorhanden.

Vom bestrahlten Alkohol wurden 51 g bis auf 9 g und von dem des Kammerblindversuches $37·5\text{ g}$ bis auf 6 g abdestilliert und die Destillate in je zwei Fraktionen zu 7 g und $34·4\text{ g}$ und zu 7 g und 24 g aufgefangen. Die Hauptfraktion des bestrahlten Alkohols zeigte $d_{40}^{25} = 0·79836$, die des nicht bestrahlten $d_{40}^{25} = 0·79831$. Die Dichten beider Mittelfraktionen waren somit kleiner als die der Gesamtmenge vor der Destillation, aber noch immer erheblich größer als die des ursprünglichen Alkohols vor der Bestrahlung. Der Unterschied in den Dichten der beiden Hauptfraktionen ist etwa viermal kleiner als der Unterschied zwischen den Dichten der nicht destillierten Alkohole und hat das verkehrte Vorzeichen; allerdings übersteigt er kaum mehr die Grenzen der Meßgenauigkeit.

Um zu sehen, in welcher Fraktion sich die Hauptmenge der Persäure befand, wurden je der gesamte Vorlauf und Rückstand im Fraktionierkolben und je 10 cm^3 der Hauptfraktion mit je 5 cm^3 zehnpromziger Jod-

kaliumlösung versetzt. Die beiden an sich schon schwach gelb gefärbten Rückstände wurden sofort dunkelgelb und verbrauchten nach halbstündigem Stehen im Dunkeln bis zur Erreichung der ursprünglichen Farbe beim bestrahlten Alkohol 7·1, beim nicht bestrahlten 2·3 cm^3 0·00414 norm. Thiosulfatlösung. Nach weiteren 68 Stunden war der Verbrauch im ersteren Fall um weitere 3·2 cm^3 gestiegen, während der nicht bestrahlte Alkohol seine ursprüngliche Farbe behalten hatte.

Der Verbrauch für den Vorlauf, bzw. die Hauptfraktion des bestrahlten Alkohols betrug nach 0·5 Stunden 2·0 bzw. 1·8 cm^3 , nach weiteren 68 Stunden noch weitere 1·3 bzw. 1·7 cm^3 . Der Vorlauf des nicht bestrahlten Alkohols war nach 0·5 Stunden ebenso wie nach 67 Stunden farblos, die Hauptfraktion erforderte nach 0·5 Stunden 0·7 cm^3 Thiosulfatlösung, nach weiteren 67 Stunden war sie farblos geblieben.

In beiden Fällen war also die Substanz, die aus neutralen Lösungen Jodion zu Jod oxydiert, im Rückstand vorhanden, zwischen Vorlauf und Hauptfraktion bestand zumal beim bestrahlten Alkohol kein wesentlicher Unterschied.

Der bestrahlte Alkohol zeigte innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit das gleiche Leitvermögen wie der nicht bestrahlte.

2. Mit Zusatz von Benzol.

Es wurden 81 g einer Mischung aus 99·6 g (= 124·8 cm^3 bei 25°) Isobutylalkohol und 108·8 g (= 124·6 cm^3 bei 25°) Benzol durch 4583 Stunden bei 4 bis 10° bestrahlt. Der Isobutylalkohol war ein Teil der bei 106·0 bis 106·5° (i. D.) und 745 mm Druck erhaltenen Mittelfraktion ($d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0·79815$) aus dem im vorigen Abschnitt erwähnten, über Kalk gekochten und dann mit 2½% Kalzium destillierten Alkohol. Das Benzol wurde aus der bei 78·5 bis 78·8° (i. D.) und 745 mm übergegangenen Mittelfraktion von 308 g genommen, die durch Destillation von 442 g Kahlbaumschem Benzol mit 10 g geraspelttem Kalzium nach einem Vorlauf von 62 g erhalten worden war. Es zeigte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0·87312$.

Wäre beim Vermischen mit Isobutylalkohol keine Volumänderung eingetreten, so hätte das erzeugte Gemisch $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0·83561$ gezeigt, tatsächlich aber wurde $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0·83335$ gefunden, so daß also beim Vermischen von gleichen Volumteilen Benzol und Isobutylalkohol — wohl infolge Verringerung der Assoziation des letzteren durch die Verdünnung — eine Volumvergrößerung um 0·3% eintritt.

Die bestrahlte Lösung zeigte

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0·83361 \text{ und } 0·83362,$$

die des Kammerblindversuches 0·83312 und 0·83304, im Mittel 0·83308, die des Zimmerblindversuches 0·83300. Die bestrahlte Lösung hatte also nicht nur eine höhere Dichte als die nicht bestrahlten Lösungen, sondern auch als die ursprüngliche. Daß die Dichten der nicht bestrahlten Lösungen kleiner geworden waren, ist wohl auf eine — trotz scheinbarem gutem Schließen der eingeriebenen Stopfen — im Laufe der mehr als halbjährigen Versuchsdauer eingetretenen Verflüchtigung des flüchtigeren, aber spezifisch schwereren Benzols zurückzuführen. Die Dichtenzunahme der bestrahlten Lösung kann nur durch Einwirkung der Radiumstrahlen auf Benzol erklärt werden, denn man findet, wie oben gezeigt worden ist, bei der Bestrahlung des reinen Isobutylalkohols sogar eine Abnahme der Dichte gegenüber der des Blindversuches.

Auch bei der Bestrahlung von Toluol mit einem Präparate von ähnlicher Stärke, allerdings während einer fast viermal so langen Zeit (16.344 Stunden), hatte³ sich eine Erhöhung der Dichte von

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot85954 \text{ auf } 0\cdot85994$$

ergeben, während die Dichte des nichtbestrahlten Toluols (Kammerblindversuch) nur von

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot85954 \text{ auf } 0\cdot85958$$

gestiegen war.

Je 25 *cm*³ wurden auf dem Wasserbad abgedampft und sodann eine Stunde im Vakuumexsikkator belassen. Der Rückstand der bestrahlten Lösung betrug 0·0012 *g*, der der beiden Blindversuchslösungen 0·0001 und 0·0002 *g*. Daß die bestrahlte Lösung einen wägbaren Rückstand hinterließ, muß auf die Strahlenwirkung auf das Benzol zurückgeführt werden, denn der bestrahlte reine Isobutylalkohol hatte, wie oben erwähnt, unter den gleichen Umständen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Auch bestrahltes Toluol hatte, wie seinerzeit gezeigt worden ist, einen Verdunstungsrückstand hinterlassen, und zwar — nach einer allerdings fast viermal so langen Bestrahlungszeit — von 0·14% gegenüber 0·003% bei dem betreffenden Blindversuche und 0·006% beim Isobutylalkohol-Benzolgemisch, entsprechend 0·011%, bezogen auf das Benzol allein. Der Rückstand war somit, selbst wenn man auf die gleiche Bestrahlungszeit reduziert, beim Toluol

³ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 128, 1919, S. 832; diese Mitt. Nr. 119.

etwa dreimal so groß wie beim Benzol, was ja auch vom chemischen Standpunkte begreiflich ist.

Bei 25° betrug das spezifische Leitvermögen der bestrahlten Lösung $1.69 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm, das der Lösung des Kammerblindversuches $1.37 \cdot 10^{-7}$. Der Unterschied übersteigt also nur wenig die Grenzen der Meßgenauigkeit.

20 cm^3 der bestrahlten Lösung und je 10 cm^3 der Lösungen der beiden Blindversuche wurden mit je 5 cm^3 $n/40$ ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Die erstere wurde sofort grau, die beiden anderen blieben zunächst unverändert. Nach 48 Stunden im Dunkeln zeigte die Lösung des Zimmerblindversuches schwache Graufärbung, die des Kammerblindversuches war farblos geblieben.

Sowohl die Mischung mit der bestrahlten als auch die vereinigten beiden Mischungen mit den nicht bestrahlten Lösungen wurden filtriert, das Filter verascht und geglüht und der Silberrückstand gewogen. Er betrug 0.0070 g bzw. 0.0010 g , die Differenz somit 0.0060 g für 20 cm^3 und 0.029 g für die insgesamt bestrahlten 96 cm^3 . Daraus ergibt sich, daß pro Sekunde Bestrahlungszeit $m = 4.9 \cdot 10^{12}$ Aldehydmolekeln mehr als bei den Blindversuchen entstanden sind und da $n = 4.4 \cdot 10^{13}$, so ist $\frac{m}{n} = 0.11$, also weniger als halb so groß wie bei der Bestrahlung des reinen Isobutylalkohols, was verständlich ist, da ja in einem um etwa 9% kleineren Reaktionsraum — ohne Rücksicht auf eine etwaige Änderung der Assoziation — weniger als halbmal so viele Isobutylalkoholmolekeln vorhanden waren und aus Benzol bei der Bestrahlung kaum ammoniakalische Silberlösung reduzierende Verbindungen entstehen konnten.

Je 20 cm^3 der bestrahlten Lösung und der des Kammerblindversuches wurden mit je 20 cm^3 mit Phenolphthalein und Barytlauge bis zur schwachen Rosafärbung versetztem Methylalkohol vermischt: Bei Zusatz der bestrahlten Lösung trat sofortige Entfärbung ein und der Verbrauch an 0.0625 norm. Barytlauge bis zur schwachen, nach 3 Minuten wieder verschwundenen Rötung betrug 0.95 cm^3 . Durch den Zusatz der nicht bestrahlten Lösung dagegen färbte sich der Methylalkohol deutlicher rot und verbrauchte 0.04 cm^3 $n/10$ Salzsäure bis zur Entfärbung. Der Laugenverbrauch für die insgesamt bestrahlten 96 cm^3 hätte somit 4.6 cm^3 betragen, woraus sich $\frac{m}{n} = 0.24$ ergibt, also etwa zwei Drittel des bei der Bestrahlung

von reinem Isobutylalkohol gefundenen Wertes, während nach obigen Ausführungen nur etwa die Hälfte zu erwarten gewesen wäre. Dies spricht dafür, daß auch aus Benzol bei der Bestrahlung Säure entsteht.

Um wieder auf Bildung von Persäuren bzw. Peroxyden zu prüfen, wurden je 10 cm³ der bestrahlten Lösung und der Lösungen der beiden Blindversuche mit je 5 cm³ 10%iger Jodkaliumlösung versetzt. Im ersten Fall trat sofort Gelbfärbung ein und zur Entfärbung wurden nach 0·55 Stunden (im Dunkeln) 0·82 cm³, nach weiteren 70 Stunden (im Dunkeln) weitere 0·58 cm³, zusammen also 1·40 cm³ 0·0204 norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Die Lösungen der beiden Blindversuche waren dagegen auch nach 70 Stunden noch farblos.

Nun wurden alle drei Lösungen und außerdem 15 cm³ einer wässerigen 4%igen Jodkaliumlösung mit je 5 cm³ einer 0·26 norm. Schwefelsäure versetzt. Nach 72 Stunden (im Dunkeln) betrug der Neuverbrauch bis zur Entfärbung bei der bestrahlten Lösung 2·35 cm³, bei der des Kammer- bzw. Zimmerblindversuches 0·55 cm³ bzw. 0·60 cm³, bei der reinen Jodkaliumlösung 0·42 cm³ 0·0204 norm. Thiosulfatlösung.

Für die insgesamt bestrahlten 96 cm³ ergibt sich vor dem Ansäuern ein Verbrauch von 13·4 cm³ Thiosulfatlösung, entsprechend 0·137 Millimolen einwertiger Persäure, so daß

$$m = 5 \cdot 0 \cdot 10^{12} \text{ und } \frac{m}{n} = 0 \cdot 11$$

gefunden werden. Es sind also sowohl von der Gesamtsäure als auch von der Persäure rund zwei Drittel so viel Äquivalente nach der Bestrahlung der 50volumprozentigen Lösung in Benzol vorhanden als nach der Bestrahlung von reinem Isobutylalkohol und in beiden Fällen etwas weniger als die Hälfte der gesamten Säuremenge als Persäure.

Für den Peroxydüberschuß der bestrahlten Lösung gegenüber der des Kammerblindversuches — gemessen durch den Mehrverbrauch an Thiosulfat 72 Stunden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und ausgedrückt in Sauerstoffatomen — findet man $\frac{m}{n} = 0 \cdot 15$, d. h. die Peroxydmenge wäre ungefähr äquivalent der Persäuremenge. Doch ist dieser Schluß sehr unsicher, da nach dem Ansäuern der Jodkaliumlösung äußerst schwankende Werte erhalten werden, die vielfach für die nicht bestrahlte Lösung höher als für die bestrahlte sind. Daß aber der Unterschied im Thiosulfatverbrauch nach dem Versetzen mit *neutraler* Jodkaliumlösung nicht etwa oder doch nur zum Teil auf den Mehrgehalt an freier, nicht als Persäure vorhandener Säure in der bestrahlten Lösung zurückzuführen ist, ergibt sich wie folgt: 8 cm³ der Lösung vom Kammerblindversuch wurden mit 0·25 cm³ n/10 HCl

versetzt, was dem Säuremehrgelalt in 8 cm^3 bestrahlter Lösung entspricht. Dann wurden diese 8 cm^3 und 8 cm^3 der letzteren mit je 3 cm^3 10%iger Jodkaliumlösung versetzt, wobei auch jetzt wieder nur die bestrahlte Lösung sofort gelb wurde. Nach 0·5 bzw. weiterem 168stündigem Aufbewahren im Dunkeln wurden von dieser 0·4 bzw. weitere $0\cdot25\text{ cm}^3$, von der nicht bestrahlten Lösung 0 bzw. $0\cdot20\text{ cm}^3$ $0\cdot0202$ norm. Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung verbraucht. Für die insgesamt bestrahlten 96 cm^3 wäre der Gesamtverbrauch nach dieser Messung allerdings nur $7\cdot8\text{ cm}^3$ und die Differenz gegen den Verbrauch beim Blindversuch sogar nur $5\cdot4\text{ cm}^3$, was die schlechte Reproduzierbarkeit dieser Messungen beweist.

Nach dem Ansäuern mit je $2\cdot1\text{ cm}^3$ $0\cdot26$ norm. Schwefelsäure wurden nach 145 Stunden Stehen im Dunkeln für die bestrahlte Lösung nur $0\cdot3\text{ cm}^3$, für die des Kammerblindversuches dagegen $1\cdot4\text{ cm}^3$ $0\cdot0204$ norm. Thiosulfatlösung verbraucht, woraus sich im Widerspruch zum früheren Versuch ergeben würde, daß die Peroxydmenge in der bestrahlten Lösung vier- bis fünfmal kleiner als in der nicht bestrahlten wäre.

Wie man sieht, sind die bei den Bestrahlungen sowohl des reinen Isobutylalkohols als auch von dessen Mischung mit Benzol sich ergebenden $\frac{m}{n}$ durchwegs zwischen 0·1 und 1.

II. Die Einwirkung auf Benzylalkohol.

1. Ohne Zusätze.

Von der bei $202\cdot6$ bis $203\cdot5^\circ$ (i. D.) und 744 mm Druck übergegangenen Mittelfraktion von Benzylalkohol „Kahlbaum“⁴ wurden 105 g durch 4151 Stunden bei 10 bis 15° bestrahlt. Danach war die relative Dichte d_{40}^{25} von $1\cdot04160$ auf $1\cdot04249$ gestiegen, beim Kammerblindversuch auf $1\cdot04182$, bei einem Zimmerblindversuch im zerstreuten Tageslichte sogar auf $1\cdot04277$, im Dunkeln dagegen selbst nach doppelt so langer Zeit mit $1\cdot04151$ praktisch unverändert geblieben.

Die Dichtenzunahme durch Bestrahlung ist demnach etwas kleiner als die durch — unter Berücksichtigung der Nächte — etwas mehr als halb so langes Stehen im zerstreuten Tageslicht bewirkte.

Das spezifische Leitvermögen bei 25° wird durch die Bestrahlung mehr als 150mal vergrößert, nämlich von $2\cdot1 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm bei Kammerblindversuch auf $3\cdot28 \cdot 10^{-5}$. Durch das zerstreute Tageslicht wird dagegen das Leitvermögen nur verdoppelt, da der Benzylalkohol des Zimmerblindversuches nur $4\cdot3 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm zeigte.

⁴ Beim mehrstündigen Kochen über Kalk wird Benzylalkohol gelbstichig und verändert seinen Geruch; daher ist diese Art der Trocknung hier nicht zulässig.

Je 5 cm^3 des bestrahlten Benzylalkohols und jenes vom Kammerblindversuch in je 20 cm^3 kurz vorher neutralisiertem Methylalkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein 1.75 cm^3 bzw. 0.08 cm^3 0.0625 norm. Barytlauge, entsprechend 33.4 cm^3 Differenz für die insgesamt bestrahlten 100 cm^3 , so daß pro Sekunde Bestrahlungszeit $m = 8.5 \cdot 10^{13}$ Molekeln einbasischer Säure mit bestrahlten Benzylalkohol mehr entstanden sind als im nichtbestrahlten und es wird, da $n = 5.0 \cdot 10^{13}$, $\frac{m}{n} = 1.7$, erreicht also einen auffallend hohen Wert, der die für die Säurebildung beim Äthyl- bzw. Isobutylalkohol gefundenen Werte mehr als neunmal bzw. fast fünfmal übertrifft. Immerhin bleibt $\frac{m}{n}$ selbst beim Benzylalkohol noch von der Größenordnung 1.

Weder der bestrahlte noch der nicht bestrahlte Benzylalkohol hinterließen nach Abdampfen von je 15 g auf dem Wasserbad in Kugelschalen und dreistündigem Aufbewahren der letzteren im Vakuumexsikkator wägbare Rückstände.

Der bestrahlte Benzylalkohol reduzierte ammoniakalische Silberlösung nur schwach, aber doch deutlich stärker als der nicht bestrahlte.

Auf Persäuren bzw. Peroxyde wurde leider erst geprüft, nachdem der bestrahlte und der nicht bestrahlte Benzylalkohol, ersterer in einem durch die Wirkung der Radiumstrahlen gebräunten, letzterer in einem farblosen Erlenmeyerkolben vier Monate lang im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden waren: Je 1½ cm^3 wurden mit je 5 cm^3 10%iger Jodkaliumlösung versetzt, beim bestrahlten Alkohol war die eingetretene Gelbfärbung weit schwächer als beim nicht bestrahlten, so daß er zur Entfärbung nur 0.12 cm^3 0.0042 norm. Thiosulfatlösung benötigte gegenüber 0.50 cm^3 beim nicht bestrahlten. 10 Minuten bzw. 48 Stunden (im Dunkeln) nach dem Versetzen mit je 1 cm^3 2 norm. Schwefelsäure wurden beim bestrahlten Alkohol weitere 0.75 bzw. 3.8 cm^3 , zusammen also 4.55 + 0.12 cm^3 , beim nicht bestrahlten weitere 0.50 bzw. 3.4 cm^3 , zusammen also 3.9 + 0.5 cm^3 verbraucht. Die Persäuremenge war demnach im nichtbestrahlten Alkohol entschieden größer als im bestrahlten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß letzterer in einem gebräunten Gefäß während der 4 Monate im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden war⁵. Die Peroxydmenge war beim bestrahlten Alkohol größer, der Gesamtverbrauch an Thiosulfat vor und nach dem Ansäuern ungefähr gleich groß wie beim nicht bestrahlten.

⁵ Allerdings war, wie im folgenden Abschnitt erwähnt wird, im bestrahlten Benzylalkohol-Benzol-Gemisch mehr Persäure enthalten als in dem nichtbestrahlten, durch etwa 6 Monate im zerstreuten Tageslicht aufbewahrten des Zimmerblindversuchs.

2. Mit Zusatz von Benzol.

Von einer aus 112 *g* des bei II, 1 verwendeten Benzylalkohols und 200 *g* des bei I, 2 verwendeten Benzols hergestellten Mischung, die $d_{\frac{25}{40}}^{25} = 0.92944$ ⁶ zeigte, wurden 100 *g* durch 4297 Stunden bei 2 bis 10° bestrahlt. Danach wurde

$$d_{\frac{25}{40}}^{25} = 0.92964 \text{ und } 0.92965$$

gefunden, bei der Lösung des Kammerblindversuches 0.92945, 0.92948, 0.92945, im Mittel 0.92946, bei der des Zimmerblindversuches, die im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden war, 0.93135 und 0.93141, im Mittel 0.93138. Die Dichte der bestrahlten, vor Licht geschützten Lösung hatte also zweifellos zugenommen, noch weit mehr aber die der nicht bestrahlten, vor Licht nicht geschützten Lösung, während die Dichte der nicht bestrahlten, vor Licht geschützten Lösung praktisch unverändert geblieben war. Qualitativ war also das Ergebnis das gleiche wie beim reinen Benzylalkohol, nur daß dort die Dichtenzunahme in der Radiumstrahlung viermal so groß, die im zerstreuten Tageslicht um ein Drittel kleiner gewesen war.

Je 17.7 *g* der bestrahlten Lösung und der nicht bestrahlten Lösungen vom Kammer- und vom Zimmerblindversuch wurden in Kugelschalen auf dem Wasserbad abgedampft; nach weiterem einstündigem Aufbewahren im Vakuumexsikkator bei 9 bis 10 *mm* Druck hinterließen sie 0.0015, 0.0009 und 0.0023 *g*. Es zeigte also die im zerstreuten Tageslicht aufbewahrte Mischung nicht nur die größte Dichtenzunahme, sondern hinterließ auch den schwersten und am dunkelsten gefärbten Rückstand.

Je 20 *cm*³ der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösungen vom Kammer- und Zimmerblindversuch verbrauchten nach dem Versetzen mit je 25 *cm*³ kurz vorher neutralisiertem Methylalkohol mit Phenolphthalein als Indikator bis zur 2 Minuten anhaltenden Rötung 3.80, 0.85 und 3.20 *cm*³ 0.0625 norm. Barytlauge. Die Differenz gegenüber dem Kammerblindversuch beträgt somit 2.95 *cm*³, entsprechend 15.7 *cm*³ für die insgesamt bestrahlten 107 *cm*³, daher ist $m = 3.8 \cdot 10^{13}$ und, da hier $n = 4.7 \cdot 10^{13}$, wird $\frac{m}{n} = 0.82$, also

⁶ Falls keine Volumänderung beim Vermischen einträte, würde sich

$$d_{\frac{25}{40}}^{25} = 0.9415$$

berechnen. Es findet somit beim Vermischen von Benzylalkohol mit dem doppelten Volumen Benzol — infolge des Rückganges der Assoziation des ersteren — eine Volumzunahme um etwa 1.3% statt.

wieder von der Größenordnung 1. Daß hier $\frac{m}{n}$ nur etwa halb so groß ist wie bei der Bestrahlung von reinem Benzylalkohol, erklärt sich daraus, daß dort im ungefähr gleichen Reaktionsraum etwa dreimal so viel Benzylalkoholmolekeln⁷ vorhanden waren wie hier.

Je 10 cm^3 obiger Lösungen wurden mit je 5 cm^3 einer 10%igen Jodkaliumlösung versetzt. Nach 0·5 bzw. insgesamt 94·5stündigem Aufbewahren im Dunkeln wurden bis zur Entfärbung an Kubikzentimetern 0·0040 norm. Thiosulfatlösung insgesamt verbraucht: 17·8 bzw. 29·4, 3·45 bzw. 5·45, 11·35 bzw. 13·70; 48 Stunden nach dem Ansäuern mit je 5 cm^3 2 norm. Schwefelsäure war der weitere Verbrauch: 6·9, 9·9, 7·8.

Es war also nur vor dem Ansäuern ein deutlicher Mehrverbrauch bei der bestrahlten Lösung zu beobachten, und zwar betrug er gegenüber der des Kammerblindversuches nach 94·5 Stunden 23·95 cm^3 , entsprechend 256 cm^3 für die insgesamt bestrahlten 107 cm^3 . Daraus findet man $m = 2·0 \cdot 10^{13}$ Molekeln einwertiger Persäure und $\frac{m}{n} = 0·43$.

Ebenso wie beim Isobutylalkohol mit und ohne Benzolzusatz beträgt also auch hier die Zahl der Persäuremolekeln etwa die Hälfte der überhaupt in der Radiumstrahlung entstandenen Säuremolekeln.

Zusammenfassung.

Es werden die von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 0·11 g Radiummetall enthaltenden Präparates durch je etwa ein halbes Jahr auf je zirka 100 cm^3 von 1. reinem Isobutylalkohol, 2. einer Lösung von letzterem im gleichen Volumen Benzol, 3. reinem Benzylalkohol, 4. einer Lösung von letzterem in Benzol einwirken gelassen.

Bezeichnet m die Zahl der Molekeln einbasischer Säure, die pro Sekunde Bestrahlungszeit in der bestrahlten Flüssigkeit mehr als in der nicht bestrahlten entstanden sind, so ist bei 1., 2., 3., 4. $m = 1·5 \cdot 10^{13}$, $1·1 \cdot 10^{13}$, $8·5 \cdot 10^{13}$, $3·8 \cdot 10^{13}$ und da n , die Zahl der Ionenpaare, die von dem in der Flüssigkeit absorbierten Anteil der β - und der γ -Strahlung pro Sekunde im Dampf dieser Flüssigkeit erzeugt worden wären, $4·2 \cdot 10^{13}$, $4·4 \cdot 10^{13}$, $5·0 \cdot 10^{13}$,

⁷ Wenn man von der oben erwähnten Änderung des Assoziationsgrades des Benzylalkohols beim Lösen in Benzol absieht.

$4 \cdot 7 \cdot 10^{13}$ beträgt, so wird $\frac{m}{n} = 0 \cdot 37, 0 \cdot 24, 1 \cdot 7, 0 \cdot 82$, wobei außer im reinen Benzylalkohol, wo die diesbezügliche Messung nicht rechtzeitig ausgeführt worden war, rund die Hälfte der entstandenen Säure Persäure war.

Auch die Zahl der pro Sekunde durch die Bestrahlung aus Isobutylalkohol beziehungsweise dessen Lösung in Benzol entstandenen Aldehydmolekeln (m') ist noch von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare, da $\frac{m'}{n} = 0 \cdot 26$ beziehungsweise $0 \cdot 11$ gefunden wird. Dagegen zeigen sowohl reiner Benzylalkohol als auch dessen Lösung in Benzol nur ein geringfügiges Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung.

Durch die Bestrahlung wird das spezifische Leitvermögen des Isobutylalkohols mit und ohne Benzol nur unbedeutend, das des Benzylalkohols dagegen auf mehr als den 150fachen Betrag erhöht.
