©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung
Nr. 236

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

18. Die Einwirkung auf Acetyl- 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, beziehungsweise 105 bis 110 cm^3 Acetylchlorid 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 Eprouvette 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 bis 100 cm^3 des gleichen Säurechlorids, beziehungsweise 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 nichtbestrahlten 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 Acetylchlorid ebenso groß wie für den von Äthylalkohol, nämlich 1·23, für den von Toluol und Benzoylchlorid

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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 Acetylchlorid 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 Acetylchlorid.

I. Ohne Zusätze.

Aus 300 *g* Acetylchlorid »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 bis 10° bestrahlt wurden.

Ein Einfluß der Bestrahlung auf das spezifische Gewicht ließ sich nicht erkennen, denn das bestrahlte Acetylchlorid zeigte $d\frac{25°}{4°} = 1·09545$, 1·09559, im Mittel daher 1·09552, das nicht bestrahlte $d\frac{25°}{4°} = 1·09549$, 1·09558, 1·09559, im Mittel also 1·09555.

Das spezifische Leitvermögen bei 25° ($\varkappa_{25°}$) wurde beim bestrahlten Acetylchlorid zu $1·54.10^{-5}$, bei dem des Blindversuchs dagegen nur zu $0·166.10^{-5}$ rez. Ohm gefunden. Es hat sich somit durch die Bestrahlung nahezu verzehnfacht.

Sowohl das bestrahlte Acetylchlorid als auch jenes des Blindversuchs 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 Acetylchlorid des Blindversuchs 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, beziehungsweise nicht bestrahlten Acetylchlorids wurden $d\frac{25°}{4°} = 1·09620$, beziehungsweise 1·09611[1] gefunden, also kein die Grenzen der Meßgenauigkeit

[1] Thorpe (Soc., *37*, 188) findet $d\frac{0°}{4°} = 1·13773$; Walden (Zeitschr. f. phys. Chemie, *55*, 222) ebenfalls für $d\frac{0°}{4°} = 1·1358$; Brühl (A., *203*, 11) $d\frac{20°}{4°} = 1·1051$, woraus sich hinlänglich mit obigen Werten übereinstimmend $d\frac{25°}{4°} = 1·0969$, beziehungsweise 1·0974 extrapolieren läßt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

übersteigender Unterschied, wohl aber in beiden Fällen eine Zunahme der Dichte gegenüber der vor der Destillation ermittelten. Für den Destillationsrückstand des bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Acetylchlorids wurde $\varkappa_{25°} = 5 \cdot 00 . 10^{-5}$, beziehungsweise $0 \cdot 974 . 10^{-5}$ rez. Ohm gefunden. Ersteres war somit rund dreimal, letzteres rund sechsmal größer als das des gesamten nicht destillierten Acetylchlorids. Dementsprechend wurde das spezifische Leitvermögen der Hauptfraktion des bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Acetylchlorids nur zu $\varkappa_{25} = 10 \cdot 0 . 10^{-7}$, beziehungsweise $7 \cdot 75 . 10^{-7}$ 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 Acetylchlorid angegebenen[1] 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 Acetylchlorids mit so viel Wasser versetzt, daß im Liter je $0 \cdot 232$, beziehungsweise je $2 \cdot 50$ Mole Salz- und Essigsäure entstehen mußten. Dadurch stieg $\varkappa_{25}$ von $7 \cdot 75 . 10^{-7}$ auf $10 \cdot 2 . 10^{-7}$, beziehungsweise $87 \cdot 4 . 10^{-7}$ rez. Ohm. Zusatz von so viel Wasser zur Hauptfraktion des destillierten, bestrahlten Acetylchlorids, daß im Liter je $4 \cdot 16$ Mole Salz- und Essigsäure entstehen mußten, erhöhte dessen spezifisches Leitvermögen von $10 \cdot 0 . 10^{-7}$ auf $100 \cdot 2 . 10^{-7}$ rez. Ohm. Letzterer Wert bleibt noch immer erheblich unter dem für das bestrahlte, nicht destillierte Acetylchlorid gefundenen $\varkappa_{25} = 154 . 10^{-7}$. Trotzdem hatte letzteres, wie erwähnt, eine mit der des nicht bestrahlten Acetylchlorids praktisch identische relative Dichte gezeigt $\left(d \frac{25°}{4°} = 1 \cdot 09552 \text{ gegen } 1 \cdot 09555\right)$, während die des obigen mit Wasser versetzten Acetylchlorids, dessen $K_{25} = 100 \cdot 2 . 10^{-7}$ betragen hatte, auf $d \frac{25°}{4°} = 1 \cdot 08083$ 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 Acetylchlorid selbst entstanden sein könnte. Man wird also wohl eine weitgehende Zersetzung des letzteren in Äthylen, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd annehmen müssen, ähnlich der nach Ioist und Löb[2] durch den elektrischen Strom bewirkten.

---

[1] Walden (Zeitschr. f. phys. Chemie, *46*, 138 [1903]) gibt $\varkappa_{25} = 9 \cdot 53 . 10^{-7}$ rez. Ohm an.

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie, *11*, 941.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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 davon in den bestrahlten 115 *g* um 0·66, beziehungsweise 0·45 Mole mehr als beim Blindversuch gebildet haben.[1] Da aber ein Mol Chlorwasserstoff die Zersetzung von einem Mol Acetylchlorid voraussetzt, müßten von letzterem ebensoviel mehr Mole zersetzt worden sein. Demnach wäre $m = 5 \cdot 6 . 10^{16}$, beziehungsweise $3 \cdot 8 . 10^{16}$ Molekeln, und da $n = 5 . 10^{13}$ ist, würde sich $\frac{m}{n} = 1\ 1 . 10^3$, beziehungsweise $0 \cdot 8 . 10^3$ ergeben, also rund 1000 mal so groß 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*, beziehungsweise 9·4 *g* vom Destillationsrückstand der bestrahlten, beziehungsweise der nicht bestrahlten Lösung 0·0137 *g*, beziehungsweise 0·0033 *g*. Der erstere Rückstand bestand aus hygroskopischen feinen Nädelchen 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

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

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

Wären nun diese 0·0221 *g* ohne gleichzeitige Bildung flüchtiger Produkte aus Acetylchlorid entstanden, so wären dazu von letzterem $2 \cdot 82 . 10^{-4}$ Grammolekeln erforderlich gewesen. Demnach wäre $m = 2 \cdot 38 . 10^{13}$ und $\frac{m}{n} = 0 \cdot 5$. 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.

---

[1] Je nachdem, ob man das spezifische Leitvermögen der durch Wasserzusatz zur Hauptfraktion des bestrahlten oder des nicht bestrahlten Acetylchlorids erhaltenen Lösung der Rechnung zugrunde legt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. Mit Zusatz von Benzol.

Um zu sehen, ob unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung Acetylchlorid auf Benzol etwa unter Bildung von Acetophenon einwirken könnte, wie dies bekanntlich nach der Friedel-Craft'schen Synthese bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid gelingt, wurden 100 *g* einer Lösung von 33 *g* wie oben beschrieben gewonnenem Acetylchlorid in 127 *g* aus dem reinsten Kahlbaum'schen Präparate durch Destillation über Natrium erhaltenem Benzol durch 2350 Stunden bei 4 bis 10° bestrahlt.[1]

Danach zeigte die bestrahlte Lösung ein entschieden höheres spezifisches Gewicht als die nicht bestrahlte. Denn für erstere wurde $d\frac{25°}{4°} = 0 \cdot 90930$, $0 \cdot 90923$, $0 \cdot 90931$, im Mittel also $0 \cdot 90928$ gefunden, für die nicht bestrahlte $0 \cdot 90820$, $0 \cdot 90838$, im Mittel daher $0 \cdot 90829$.

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

Nach 8 stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur im Exsikkator über Chlorkalzium hinterließen $13 \cdot 4\,g$ der bestrahlten, beziehungsweise $8 \cdot 01\,g$ der nicht bestrahlten Lösung $0 \cdot 0046\,g$, beziehungsweise $0 \cdot 0005\,g$.

Im gleichen 50 cm^3 Kolben wurden hintereinander $34 \cdot 8\,g$ der nicht bestrahlten und $36 \cdot 5\,g$ der bestrahlten Lösung destilliert. Der bis 81° nicht übergegangene Rückstand betrug im ersteren Falle $0 \cdot 83\,g$, im letzteren $1 \cdot 37\,g$. Er war in beiden Fällen schwach gelb gefärbt und hinterließ nach 13 stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe im Exsikkator über Chlorkalzium $0 \cdot 0031\,g$, beziehungsweise $0 \cdot 0206\,g$.

Auf die bestrahlten 100 *g* bezogen, betrugen somit die Rückstände im ersteren Falle $0 \cdot 0343\,g$ und $0 \cdot 0062$, die Differenz also $0 \cdot 0281\,g$, im letzteren Falle $0 \cdot 0089\,g$, beziehungsweise $0 \cdot 0564\,g$, die Differenz somit $0 \cdot 0475\,g$. Unter der gleichen Annahme wie früher ist somit $m = 2 \cdot 6 . 10^{13}$, beziehungsweise $4 \cdot 3 . 10^{13}$, und da $n = 4 \cdot 6 . 10^{13}$, so folgt für $\frac{m}{n} = 0 \cdot 6$, beziehungsweise $0 \cdot 9$.[2]

Wäre aber der Rückstand aus der gleichen Anzahl Acetylchlorid- und Benzolmolekeln entstanden und bedürfte es dazu nur

---

[1] Bei einer aus 112 *g* Acetylchlorid und 108 *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.

[2] Bei einem weiteren Versuche hinterließen $21 \cdot 3\,g$ der bestrahlten, beziehungsweise $20 \cdot 3\,g$ der nicht bestrahlten Lösung nach 5- und 14-, beziehungsweise 3- und 12 stündigem Evakuieren $0 \cdot 0076\,g$ und $0 \cdot 0046\,g$, beziehungsweise $0 \cdot 0022\,g$ und $0016\,g$, entsprechend $\frac{m}{n} = 0 \cdot 5$ und $0 \cdot 3$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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 Acetophenon ließ sich jedenfalls nicht nachweisen.

III. Mit Zusatz von Toluol.

Da der Versuch mit Benzol, was das Entstehen von Acetophenon anbelangt, negativ ausgefallen war, mußte noch geprüft werden, ob nicht unter den Versuchsbedingungen das Acetylchlorid mit dem Wasserstoff einer Seitenkette eines Benzolderivats reagieren könnte. Es wurden daher 100 g einer Lösung von einem Gewichtsteil Acetylchlorid, 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 $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot90037$ und $0\cdot90029$, im Mittel also $0\cdot90033$, das der nicht bestrahlten $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot89892$ und $0\cdot89877$, im Mittel $0\cdot89885$, während die Lösung vor Beginn der Bestrahlung $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot90028$ 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 Jahren[1] konnte eine solche nach fast zweijähriger Bestrahlung von reinem Toluol in der gleichen Versuchsanordnung mit einem nahezu gleich starken Präparate von $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot85954$ auf $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot85994$ beobachtet werden, während der Wert für die nicht bestrahlte Lösung mit $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot85958$ 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

[1] Wien. Akad. Ber., *128*, IIa, 831 (1919); Mitt. d. Inst. Radiumforschung Nr. 119.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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-, beziehungsweise 23- und 8-, beziehungsweise 11 stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe im Exsikkator über Chlorkalzium 0·0209 *g*, beziehungsweise 0·0094 *g* und 0·0041 *g*, beziehungsweise 0·0010 *g* einer gelbbraunen Schmiere; die von der bestrahlten Lösung herrührende rötete feuchtes Lakmuspapier, auch fanden sich darin einige farblose, 1 bis 3 *mm* lange Nädelchen, die höchstens 1% vom Gewicht des Rückstandes ausmachten und daher nicht näher bestimmbar waren.[1]

Unter den gleichen Annahmen wie früher berechnet sich daraus $m = 6 \cdot 0 . 10^{13}$, beziehungsweise $3 \cdot 0 . 10^{13}$, und da $n = 4 \cdot 7 . 10^{13}$, ergibt sich für $\frac{m}{n} = 1 \cdot 3$, beziehungsweise 0 6.

Nun hinterläßt, wie seinerzeit[2] gezeigt werden konnte, bestrahltes Toluol einen größeren Abdampfrückstand 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, beziehungsweise nicht bestrahlten Lösung 0·0713 *g*, beziehungsweise 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 $m = 1 \cdot 0 . 10^{13}$, und da hier $n = 3 \cdot 3 . 10^{13}$ beträgt, so findet man für $\frac{m}{n} = 0 \cdot 3$.

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

C. Bestrahlung von Benzoylchlorid.

Von der bei 194·5 bis 196° (im Dampf) bei 746 *mm* Druck übergegangenen Hauptfraktion von Kahlbaum'schem Benzoylchlorid[3] wurden 100 *g* durch 5567 Stunden bei 2 bis 12° bestrahlt. Danach war es gelbstichig geworden und hatte hauptsächlich an den nicht

---

[1] 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.

[2] L. c.

[3] Kopp (A., *95*. 341) gibt 198 bis 198·3° bei 749 *mm*; Perkin (Soc., *69*, 1205), 197·2 bei 760 *mm*; Brühl (A., *235*, 11), 193·9 bis 194·1 bei 742·2 *mm* an.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von der Flüssigkeit bedeckten Gefäßwänden — durch ihren Schmelzpunkt identifizierte — Krystalle 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 kommende Teil bei Zimmertemperatur löste,[1] betrug etwa 0·1 *g* bis 0·15 *g*.

Das gleich lang aufbewahrte Benzoylchlorid vom Blindversuch war vollkommen farblos geblieben. Hier ließen sich keine Krystallausscheidungen 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 $d\frac{24\cdot 95^\circ}{4^\circ} = 1\cdot 20629$ und $1\cdot 20631$, im Mittel $1\cdot 20630$, für letzteres $d\frac{24\cdot 95^\circ}{4^\circ} = 1\cdot 20661$ und $1\cdot 20656$, im Mittel $1\cdot 20659$.

Als spezifisches Leitvermögen bei 25° wurde beim bestrahlten Benzoylchlorid $1\cdot 69.10^{-5}$ und $1\cdot 78.10^{-5}$, im Mittel $1\cdot 74.10^{-5}$ rez. Ohm gefunden, beim nicht bestrahlten aber nur $5\cdot 6.10^{-7}$ rez. Ohm, also ein rund 30mal kleinerer Wert. Der Unterschied zwischen dem Leitvermögen der bestrahlten und dem der nicht bestrahlten Lösung war also dreimal so groß als beim reinen Acetylchlorid, 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 Benzoesäurekrystallen abgegossenen Benzoylchlorids 9·40 *g*, die eine leichte Opaleszenz zeigten, als Vorlauf aufgefangen, die bei 749 *mm* und 195·5 bis 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 bis 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 $d\frac{24\cdot 95^\circ}{4^\circ} = 1\cdot 20690$, für die des nicht bestrahlten 1·20683[2] gefunden,

---

[1] Die nachstehenden Daten beziehen sich auf diese Lösung.

[2] Perkin (l. c.) gibt $d\frac{25^\circ}{25^\circ} = 1\cdot 2112$ an, also $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 1\cdot 2076$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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.

Nach der Fraktionierung betrug das spezifische Leitvermögen der Hauptfraktion des bestrahlten, beziehungsweise nicht bestrahlten Benzoylchlorids $3 \cdot 74 . 10^{-6}$, beziehungsweise $0 \cdot 71 . 10^{-6}$ reziproke Ohm. Ersterer Wert war also durch die Destillation fünfmal kleiner geworden, so daß die bei der Bestrahlung entstandenen, die Erhöhung des Leitvermögens bewirkenden Verbindung 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 bis 3° betrug, fällt doch auf, daß sich nicht nur außerhalb desselben, sondern auch von diesem bespült, feste Benzoesäure ausgeschieden und noch bei etwa 8 bis 10° erhalten hatte. Bei 22° lösen sich nämlich 3 *g* gepulverter Benzoesäure fast augenblicklich in 100 *g* Benzoylchlorid und diese Lösung scheidet auch beim Abkühlen auf 9° nichts aus. Daß in Berührung mit Benzoylchlorid feste Benzoesäure 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* Benzoesäure enthält, beträgt nämlich nur $d\frac{25°}{4°} = 1 \cdot 20545$, während das dazu verwendete Benzoylchlorid (»Kahlbaum«) $d\frac{25°}{4°} = 1 \cdot 20675$ gezeigt hatte. Es tritt also beim Auflösen von Benzoesäure in Benzoylchlorid eine Abnahme der Dichte ein. Feste Benzoesäure hat bekanntlich eine kleinere Dichte als Benzoylchlorid, nämlich nur $d\frac{21°}{4°} = 1 \cdot 20$.

Berechnet man aus der Dichte der obigen Lösung, welche Dichte die Benzoesäure bei 25° haben müßte, wenn sie sich ohne Volumänderung in Benzoylchlorid löste, so findet man 1·164, während seinerzeit[1] in ausgezeichneter Übereinstimmung damit auf analoge Weise aus den Dichten von Lösungen der Benzoesäure 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

---

[1] Wien. Akad. Ber. IIa, *128*, 833 (1919). Diese Mitteilungen Nr. 119.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Benzoesäure 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 Benzoesäure nicht die einzige bei der Bestrahlung direkt oder indirekt entstandene und somit im Benzoylchlorid gelöste Substanz 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 Benzoesäure, geht schon aus dem Leitvermögen des bestrahlten Benzoylchlorids hervor. Denn durch Auflösen selbst von 3 *g* Benzoesäure in 100 *g* Benzoylchlorid steigt dessen spezifisches Leitvermögen bei 25° nur von $4 \cdot 4 . 10^{-7}$ rez. Ohm auf $5 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ 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 trübe, und ihr spezifisches Leitvermögen nimmt nur auf $5 \cdot 9 . 10^{-7}$ rez. Ohm zu, während das des bestrahlten Benzoylchlorids, wie oben erwähnt, etwa 30mal größer gewesen ist.

Geringe Mengen von Chlorwasserstoff, die ja im Verlauf der sechsstündigen 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 Benzoesäure und rechnet für jede entstandene Molekel der letzteren eine Molekel primär zersetztes Benzoylchlorid, so erhält man $m = 3 \cdot 7 . 10^{13}$.[1] Da nun $n = 4 \cdot 6 . 10^{13}$, so wird $\frac{m}{n} = 0 \cdot 8$, 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 Acetylchlorids. Die Erklärung dieser Zunahme durch in direkter Reaktion entstandene Verbindungen würde daher wie dort auf Schwierigkeiten stoßen, was ja schon aus den obigen Ausführungen hervorgeht.[2]

---

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

[2] 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 Acetylchlorid 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.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Erklärung der gefundenen Benzoesäure könnte man zunächst an eine Reaktion des Wasserdampfes der im Kolben befindlichen Luft denken. Da letztere nur 130 cm^3 beträgt, konnte sie aber selbst bei 75% relativer Feuchtigkeit bei 18° nur 1·5 *mg* Wasserdampf enthalten. Rechnen wir die doppelte Menge für die Waserhaut an den Innenwänden des 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 stammen.[1] 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 Doppelten[2] des oben angegebenen Betrages. Er bleibt aber auch dann noch von der

---

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

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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Benzoesäure 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 Benzoesäure nicht die einzige bei der Bestrahlung direkt oder indirekt entstandene und somit im Benzoylchlorid gelöste Substanz 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 Benzoesäure, geht schon aus dem Leitvermögen des bestrahlten Benzoylchlorids hervor. Denn durch Auflösen selbst von 3 *g* Benzoesäure in 100 *g* Benzoylchlorid steigt dessen spezifisches Leitvermögen bei 25° nur von $4 \cdot 4 . 10^{-7}$ rez. Ohm auf $5 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ 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 trübe, und ihr spezifisches Leitvermögen nimmt nur auf $5 \cdot 9 . 10^{-7}$ rez. Ohm zu, während das des bestrahlten Benzoylchlorids, wie oben erwähnt, etwa 30mal größer gewesen ist.

Geringe Mengen von Chlorwasserstoff, die ja im Verlauf der sechsstündigen 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 Benzoesäure und rechnet für jede entstandene Molekel der letzteren eine Molekel primär zersetztes Benzoylchlorid, so erhält man $m = 3 \cdot 7 . 10^{13}$.[1] Da nun $n = 4 \cdot 6 . 10^{13}$, so wird $\frac{m}{n} = 0 \cdot 8$, 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 Acetylchlorids. Die Erklärung dieser Zunahme durch in direkter Reaktion entstandene Verbindungen würde daher wie dort auf Schwierigkeiten stoßen, was ja schon aus den obigen Ausführungen hervorgeht.[2]

---

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

[2] 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 Acetylchlorid 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.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Erklärung der gefundenen Benzoesäure könnte man zunächst an eine Reaktion des Wasserdampfes der im Kolben befindlichen Luft denken. Da letztere nur 130 cm^3 beträgt, konnte sie aber selbst bei 75% relativer Feuchtigkeit bei 18° nur 1·5 *mg* Wasserdampf enthalten. Rechnen wir die doppelte Menge für die Waserhaut an den Innenwänden des 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 stammen.[1] 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 Doppelten[2] des oben angegebenen Betrages. Er bleibt aber auch dann noch von der

---

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

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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Benzoesäure 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 Benzoesäure nicht die einzige bei der Bestrahlung direkt oder indirekt entstandene und somit im Benzoylchlorid gelöste Substanz 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 Benzoesäure, geht schon aus dem Leitvermögen des bestrahlten Benzoylchlorids hervor. Denn durch Auflösen selbst von 3 *g* Benzoesäure in 100 *g* Benzoylchlorid steigt dessen spezifisches Leitvermögen bei 25° nur von $4 \cdot 4 . 10^{-7}$ rez. Ohm auf $5 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ 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 trübe, und ihr spezifisches Leitvermögen nimmt nur auf $5 \cdot 9 . 10^{-7}$ rez. Ohm zu, während das des bestrahlten Benzoylchlorids, wie oben erwähnt, etwa 30mal größer gewesen ist.

Geringe Mengen von Chlorwasserstoff, die ja im Verlauf der sechsstündigen 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 Benzoesäure und rechnet für jede entstandene Molekel der letzteren eine Molekel primär zersetztes Benzoylchlorid, so erhält man $m = 3 \cdot 7 . 10^{13}$.[1] Da nun $n = 4 \cdot 6 . 10^{13}$, so wird $\frac{m}{n} = 0 \cdot 8$, 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 Acetylchlorids. Die Erklärung dieser Zunahme durch in direkter Reaktion entstandene Verbindungen würde daher wie dort auf Schwierigkeiten stoßen, was ja schon aus den obigen Ausführungen hervorgeht.[2]

---

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

[2] 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 Acetylchlorid 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.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Erklärung der gefundenen Benzoesäure könnte man zunächst an eine Reaktion des Wasserdampfes der im Kolben befindlichen Luft denken. Da letztere nur 130 cm^3 beträgt, konnte sie aber selbst bei 75% relativer Feuchtigkeit bei 18° nur 1·5 *mg* Wasserdampf enthalten. Rechnen wir die doppelte Menge für die Waserhaut an den Innenwänden des 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 stammen.[1] 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 Doppelten[2] des oben angegebenen Betrages. Er bleibt aber auch dann noch von der

---

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

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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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, beziehungsweise wenn auch das Wasser unter dem Einfluß der Radiumstrahlen entstanden ist, 6- bis 12mal so groß wie n.

Zusammenfassung.

Nach etwa 2000stündiger Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen eines 0·11 *g* Radiummetall enthaltenden Präparates auf Acetylchlorid 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 Acetylchlorids berechnete Zahl der pro Sekunde veränderten Molekeln (m) des letzteren ist von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare (n), da $\frac{m}{n} = 0 \cdot 5$ 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 Acetylchlorid in der vierfachen Menge Benzol, beziehungsweise Tuluol, 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 Acetophenon, beziehungsweise Phenylaceton 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.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2a

Autor(en)/Author(s): Kailan Anton

Artikel/Article: Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 236. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 18. Die Einwirkung auf Acetyl- und Benzoylchlorid. 447-458