

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 101

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform

Von

Dr. Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

I. Die Einwirkung auf Chloroform.

Die Abscheidung von Jod aus in Chloroform gelöstem Jodoform unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung haben W. B. Hardy und E. G. Willcock¹ sowie W. P. Jorissen und W. E. Ringer² nachgewiesen.

Chloroform selbst zersetzt sich bekanntlich schon im Lichte, wobei Chlor, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Phosgen entstehen. Der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt, gibt es, wie S. M. Losanitsch³ zeigen konnte, unter Chlorwasserstoffausscheidung eine dicke, ölige Flüssigkeit, aus der $C_6H_2Cl_{12}$ und Hexachloräthan isoliert wurden. Wirkt aber die dunkle elektrische Entladung auf ein Gemisch von Chloroformdampf und Wasserstoff, so entsteht nach A. Besson und

¹ Nature, 68, 432 (1903).

² Archives néerland. sc. exact. et nat. [2], 12, 157 (1907).

³ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 42, 4398 (1909).

L. Fournier¹ als Hauptprodukt Hexachloräthan, daneben noch Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, Pentachloräthan, ferner die Verbindungen C_3HCl_7 und C_4Cl_8 . Ähnliche Produkte konnten die beiden zuletzt genannten Autoren schon durch längeres Erhitzen von Chloroform in Gegenwart von Wasserstoff auf 70 bis 75° erhalten, ebenso auch St. Tarczyński² beim Durchgang des elektrischen Lichtbogens durch Chloroform.

Es war nun von Interesse, wie sich Chloroform bei Lichtabschluß und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung unter der langdauernden Einwirkung der durchdringenden Strahlen eines kräftigen Radiumpräparats verhalten würde.

Über den diesbezüglich angestellten Versuch soll nachstehend berichtet werden.

Je 200 g Kahlbaum'sches, vorher über Chlorcalcium getrocknetes Chloroform, das die Dichte $d \frac{25 \cdot 1^\circ}{4^\circ} = 1 \cdot 4731$ und bei 738 mm Druck den Siedepunkt 60·4° zeigte, wurden in zwei mit eingeriebenen Glasstopfen versehene, gedämpfte Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm³ Inhalt gefüllt. Der eine der beiden Kolben wurde mit dem in eine Eprouvette eingeschmolzenen, das Radiumpräparat »Kopf« enthaltenden Fläschchen beschickt, in der Kasse der Radiumkammer des Instituts aufbewahrt. Der zweite Kolben wurde als »Blindversuch« in der Radiumkammer selbst belassen und war vor Licht und β -Strahlung, nicht aber gänzlich vor γ -Strahlen geschützt. Die Temperatur schwankte im Laufe der nahezu dreijährigen Versuchsdauer zwischen 2 und 13°.

Das Präparat »Kopf« enthält 80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radium-Bariumchlorid, bezogen nach der γ -Strahlungsmethode auf den Wiener Internationalen Standard.

Von Zeit zu Zeit wurden aus den beiden Kolben je 10 cm³ pipettiert, mit 10 cm³ einer zehnpromzentigen Jodkaliumlösung versetzt und, falls sich nach kräftigem Schütteln eine

¹ C. r. d. l'Acad. des sciences, 150, 1118 (1910).

² Zeitschr. f. Elektrochemie, 22, 252 (1916). Es werden neben Kohle HCl, CCl₄, C₂Cl₄, C₂H₂Cl₄, C₂HCl₅, C₂Cl₆, C₆Cl₆ erhalten.

Gelbfärbung der wässerigen Schicht zeigte, bis zur Entfärbung mit 0·0039normaler Natriumthiosulfatlösung titriert. Sodann wurden, um vergleichbare Verhältnisse zu haben, 2 cm^3 zehntelnormale Salzsäure hinzugefügt und die nach einer halben Stunde im zerstreuten Tageslichte, beziehungsweise nach 22 Stunden bei Lichtabschluß eintretende Nachgelbung ermittelt. Außerdem wurde bisweilen auch die entstandene Säure bestimmt, indem mit Phenolphthalein als Indikator 10 cm^3 Chloroform mit 0·071normaler alkoholischer Natronlauge oder nach dem Versetzen mit 10 cm^3 Wasser mit 0·0685 normaler Barytlauge titriert wurden.

Tabelle 1.

Zeit in Tagen seit Versuchs- beginn	Probe	Gesamtverbrauch in Kubikzentimeter 0·0039 norm. $Na_2S_2O_3$			Verbrauch in Kubikzentimeter	
		vor	nach Zusatz von 2 cm^3 0·1 norm. HCl		0·071 n. NaOH	0·0685 n. Ba(OH) ₂
			1/2 Stunde	22 Stunden		
26 ¹	Ra	0·28	0·46	1·06	—	0·06
	Bl.	—	0·05	0·2	—	—
38	Ra	1·08	1·38	2·03	0·08	—
	Bl.	0·05	0·1	0·2	0·01	—
48	Ra	1·15	1·35	2·20	0·07	—
	Bl.	0·08	0·13	0·23	0·01	—
66	Ra	1·0	—	2·4	—	—
	Bl.	0·05	—	0·2	—	—
1060	Ra	0	—	0·1	0·1	0·13
	Bl.	0	—	0·1	—	0

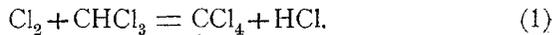
Das Ergebnis dieser Bestimmungen ist in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Darin bezieht sich Ra auf den Versuch mit dem Radiumpräparat, Bl. auf den Blindversuch. Bei

¹ Je 5 cm^3 wurden titriert, der Verbrauch ist auf 10 cm^3 umgerechnet.

dem Gesamtverbrauch an Natriumthiosulfat nach dem Zusatz von 2 cm^3 Salzsäure ist der Verbrauch vorher inbegriffen.

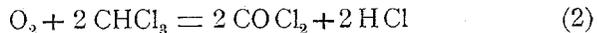
Ein Kaliumpermanganatverbrauch fand weder ursprünglich noch nach dreijähriger Bestrahlungsdauer statt. Je 25 cm^3 mit einem Tropfen $\frac{n}{100}$ $KMnO_4$ versetztes Wasser blieben nach dem Schütteln mit je 5 cm^3 Chloroform rötlich.

Man ersieht aus obiger Tabelle, daß zunächst sich wohl geringe Mengen freien Chlors bilden,¹ diese aber schon nach 48tägiger Versuchsdauer nicht mehr zunehmen und schließlich nach 3 Jahren völlig verschwunden sind. Nun wirkt bekanntlich Chlor auf Chloroform im Sinne der Gleichung



Es war daher eine Zunahme des Säuretitors zu erwarten. Eine solche ist aber, wenn überhaupt, nur in ganz geringfügigem, die möglichen Titrationsfehler nicht erreichendem Maße vorhanden. Allerdings hätte das Verschwinden des nach 48 Tagen vorhandenen Chlors (Verbrauch 1·15 cm^3 0·004-normale Thiosulfatlösung) nach obiger Gleichung nur so viel Chlorwasserstoff erzeugt, daß dadurch ein Mehrverbrauch von 0·03 cm^3 0·07 normaler Lauge bedingt gewesen wäre, was mit der beobachteten Zunahme zufällig übereinstimmt. Hätte sich während der ganzen Versuchsdauer das Chlor mit der gleichen Geschwindigkeit wie während der ersten 48 Tage gebildet und wäre es im Sinne von Gleichung (1) wieder verbraucht worden, so hätte die schließliche Säuremenge etwa das Sechsfache der tatsächlich gefundenen ausmachen müssen. Falls also Chlor auch später entsteht, so muß es entweder ohne Bildung von Chlorwasserstoff verbraucht werden oder letzterer mit anderen Einwirkungsprodukten reagieren.

Auch die vom Luftsauerstoff bekanntlich bewirkte Oxydation des Chloroforms im Sinne der Gleichung



kann bei der minimalen Menge der insgesamt entstandenen Säure, die schon nach 38 Tagen keine die Versuchsfehler

¹ Vermutlich auch etwas unterchlorige Säure aus vorhandenem oder entstandenem Wasser.

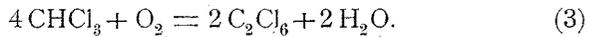
übersteigende Zunahme aufweist, keine irgend in Betracht kommende Rolle spielen. Dabei hätte der im Luftraume über den nach der vorletzten Bestimmung noch verbliebenen zirka 75 cm^3 Chloroform vorhandene Sauerstoff gemäß Gleichung (2) zur Erzeugung einer etwa 40mal größeren Salzsäuremenge ausgereicht als schließlich gefunden wurde.

Das durch nahezu 3 Jahre der Radiumstrahlung ausgesetzte Chloroform zeigte eine ganz leichte Trübung und eine Zunahme der Dichte, die sich zu $d_{4^{\circ}}^{25.07^{\circ}} = 1.4755$ ergab. Das Chloroform vom Blindversuche, das, wie oben bemerkt, vor γ -Strahlen nicht geschützt war, wies zwar auch eine kleine Erhöhung der Dichte auf, die zu $d_{4^{\circ}}^{25.03^{\circ}} = 1.4739$ gefunden wurde, war aber vollständig klar geblieben.

Sowohl das Chloroform vom Radium-, als auch das vom Blindversuche wurden abdestilliert. Sie gingen — letzteres vollständig, ersteres bis auf wenige Tropfen, bei denen die Temperatur bis gegen 70° anstieg — bei 740 mm Druck bei 60.4 bis 61° , also dem Siedepunkt des Chloroforms (61.2° bei 760 mm), über. Nach dem Erkalten zeigten sich an den Wänden des Destillierkolbens, in dem das Chloroform vom Radiumversuche abdestilliert worden war, farblose Krystalltäfelchen von unverkennbarem Kampfergeruch. Es war somit Hexachloräthan entstanden, dessen Identität durch Vergleich mit auf anderem Wege hergestelltem mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Aus 15.4 g bestrahltem Chloroform wurden 0.023 g Rückstand erhalten, der allerdings nicht aus reinem Hexachloräthan bestand, dessen Verunreinigungen aber bei der allzu geringen Gesamtmenge nicht festgestellt werden konnte.

Es entsteht somit bei der mehrjährigen Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Chloroform ebenso Hexachloräthan — und zwar vermutlich als Hauptprodukt — wie bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Chloroform allein und auf ein Gemisch desselben mit Wasserstoff. Der gleiche Körper bildet sich auch, wie im Anhang gezeigt werden soll, bei der Bestrahlung von Chloroform mit ultraviolettem Lichte.

Im Gegensatz zu den vielfach bisher beobachteten Zersetzungen und Oxydationen bewirkt also hier die durchdringende Radiumstrahlung eine Synthese, die freilich auch auf einen Oxydationsvorgang zurückgeführt werden kann gemäß der Gleichung



Der vorhandene Luftsauerstoff hätte ausgereicht, um mehr als ein halbes Gramm Hexachloräthan zu erzeugen, während die oben angegebene Gesamtstückstandsmenge, auf die während der langen Versuchsdauer vorhandenen zirka 110 g Chloroform umgerechnet, weniger als ein Sechstelogramm ergibt.

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß A. Besson und C. Fournier, allerdings ohne Ausschluß der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Reaktionsprodukte, auch bei Beimengung von Wasserstoff unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung Hexachloräthan als Hauptprodukt erhielten, wird man daneben noch die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindung ohne Einwirkung von Luftsauerstoff unter Wasserstoffabspaltung oder gleichzeitiger Bildung von chlorärmeren, höher molekularen Produkten zugeben müssen.

Die Gesamtmenge des entstandenen Hexachloräthans dürfte eher größer als kleiner als die oben angegebene sein. Denn die genannte Verbindung verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur in beträchtlichem Maße und geht auch mit Chloroformdämpfen wieder in das Destillat. So konnte bei abermaliger Destillation der oben erwähnten 15 g Chloroform im Fraktionierkolben nach dem Verdunsten der letzten Flüssigkeitströpfchen 0·005 g kristallinischer Rückstand erhalten werden, der sich als reines Hexachloräthan erwies.

Eine obere Grenze dafür, wie viel von dem zuletzt genannten Körper überhaupt entstanden sein kann, erhält man aus der bereits erwähnten Zunahme der Dichte des bestrahlten Chloroforms. Bestünde der bei der ersten Destillation erhaltene Rückstand ebenso wie der der zweiten aus reinem Hexachloräthan, so ließe sich nach der Mischungsregel mit Berücksichtigung des nach Gleichung (3) dabei entstehenden Wassers ein Ansteigen der Dichte auf 1·4737 berechnen, ohne Rück-

sicht auf die Wasserbildung auf 1·4738. Der tatsächlich gefundene Wert (1·4755) wäre durch eine vier-, beziehungsweise dreimal größere Menge der genannten Verbindung bedingt, was die erwähnte obere Grenze darstellt, die sicher auch nicht annähernd erreicht wird. Wollte man dagegen die noch verbleibende Differenz durch Bildung von Tetrachlorkohlenstoff erklären, so müßten davon in den schließlich noch verbliebenen rund 110 g nahezu 2 g entstanden sein, was sicher vollkommen ausgeschlossen ist.¹ Etwas von der letzteren Verbindung muß sich aber gebildet haben, dafür spricht schon das Verschwinden des anfangs vorhandenen freien Chlors. Das Hauptprodukt ist aber wohl, wie bereits bemerkt, Hexachloräthan. Die schließlich noch verbleibende Dichtendifferenz dürfte durch Entstehen der schon erwähnten höhermolekularen, mit Chloroformdämpfen flüchtigen Produkte — analog den bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung entstandenen — sich erklären lassen. Dafür spricht der Umstand, daß auch das Chloroform des »Blindversuches« eine geringe Zunahme der Dichte zeigte, ohne daß sich Hexachloräthan mit Sicherheit hätte nachweisen lassen und ohne daß auch nur zu Versuchsbeginn freies Chlor vorhanden gewesen wäre. Zudem betrug das Gewicht des nach Verdunsten der letzten Flüssigkeitstropfen beim Chloroform des Blindversuches erhaltenen Destillationsrückstandes mehr als 20mal weniger als beim Chloroform des Radiumversuches.

II. Die Einwirkung auf Tetrachlorkohlenstoff.

A. Besson und L. Fournier² haben bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Wasserstoff mit Tetrachlorkohlenstoffdämpfen nahezu dieselben Verbindungen erhalten wie beim Wasserstoff-Chloroform-

¹ Wäre eine derartige Menge nach Gleichung (1) gebildet worden, so hätte die Acidität weit mehr als das 200-fache des schließlich gefundenen Wertes betragen müssen. Eine Entstehung von Tetrachlorkohlenstoff in solchen Mengen etwa nach der Gleichung $4 \text{CHCl}_3 = 3 \text{CCl}_4 + \text{CH}_4$ hätte die Erzeugung von etwa 100 cm^3 Methan und damit eines beträchtlichen Überdruckes bedingt, wovon nichts zu bemerken war.

² L. c.

gemisch. So konnten sie C_2Cl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_6 , C_4Cl_8 und daneben noch $C_4H_2Cl_6$ isolieren.¹

Es entstand nun die Frage, ob sich auch bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen eine derartig weitgehende Analogie zeigen würde.

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen die gleiche wie bei den Chloroformversuchen, doch wurden statt der Erlenmeyer-Kolben gedämpfte Pulvergläser von zirka 200 cm^3 Inhalt mit eingeriebenen Glasstopfen benützt. Die Verwahrung des »Radiumversuches« erfolgte gleichfalls in der Kasse der Radiumkammer, die des Blindversuches in einem Arbeitszimmer des Instituts.

Verwendet wurde das Präparat Nr. 17, das $110\cdot4\text{ mg}$ Radiummetall in $392\cdot8\text{ mg}$ Radium-Bariumchlorid enthielt.

Der Tetrachlorkohlenstoff war ein Kahlbaum'sches Präparat, das über Chlorcalcium getrocknet und destilliert wurde. Es zeigte bei 745 mm Druck den Siedepunkt $76\cdot2^\circ$ (im Dampf)

und die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1\cdot5843$.²

Die Ausführung der Titrationsen geschah in der gleichen Weise wie beim Chloroformversuch, doch wurden nur höchstens je 5 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff titriert. Der Verbrauch dafür findet sich in den nachstehenden Tabellen. Wo weniger als 5 cm^3 Probeflüssigkeit titriert wurden, ist der Verbrauch — unter Anführung der tatsächlich titrierten Menge — auf 5 cm^3 umgerechnet. Die Angaben für den Blindversuch sind in den Tabellen nicht aufgenommen, da weder Chlor- noch Säurebildung wahrnehmbar war.

In der Rubrik $\frac{\text{cm}^3}{d}$ findet sich der durch die Bestrahlungsdauer (in Tagen) dividierte Verbrauch an Kubikzentimeter Lauge, beziehungsweise Thiosulfat (vor dem Zusatz der 2 cm^3 zehntelnormalen Salzsäure).

¹ Beim Durchgang des elektrischen Lichtbogens durch CCl_4 bilden sich nach Tarczyński (l. c.) C , Cl_2 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_6Cl_6 .

² Ein Kaliumpermanganatverbrauch fand weder im ursprünglichen noch im bestrahlten Tetrachlorkohlenstoff statt. Die Prüfung geschah wie beim Chloroform.

Tabelle 2.

30 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff werden bestrahlt.

Zeit in Tagen seit Versuchsbeginn	Gesamtverbrauch in Kubikzentimeter 0·0039 norm. $Na_2S_2O_3$				Verbrauch an 0·0685 norm. $Ba(OH)_2$		Anmerkung
	vor		nach Zusatz von 2 cm^3 0·1 norm. HCl		cm^3	$\frac{cm^3}{d}$	
	cm^3	$\frac{cm^3}{d}$	$\frac{1}{2}$ Stunde	22 Stunden			
40	5·38	0·13	5·68	6·25	0·25	0·006	starker Chlorgeruch

Tabelle 3.

Ursprünglich 45 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff werden bestrahlt.

Zeit in Tagen seit Versuchsbeginn	Gesamtverbrauch in Kubikzentimeter 0·0039 norm. $Na_2S_2O_3$				Verbrauch an				Anmerkung
	vor		nach Zusatz von 2 cm^3 0·1 norm. HCl		0·071 norm. NaOH		0·0685 norm. $Ba(OH)_2$		
	cm^3	$\frac{cm^3}{d}$	$\frac{1}{2}$ Stunde	22 Stunden	cm^3	$\frac{cm^3}{d}$	cm^3	$\frac{cm^3}{d}$	
10	1·45	0·15	1·60	1·85	0·12	0·012	—	—	
28	4·6	0·16	4·8	5·1	—	—	—	—	*
1011	1271	0·13			—	—	6·5 ²	0·006	**

* Starker Chlorgeruch.

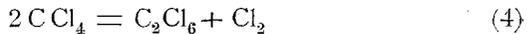
** Sehr starker Chlorgeruch; Überdruck.

¹ Es wurde 1 cm^3 titriert, das 19·8 cm^3 0·0050 norm. $Na_2S_2O_3$ verbrauchte.

² Es wurde 1 cm^3 titriert.

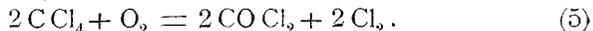
Die beiden Tabellen lassen erkennen, daß sich in der Radiumstrahlung Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sehr verschieden verhalten. Während bei diesem die anfangs entstandenen, ganz geringen Chlormengen nach dreijähriger Versuchsdauer völlig verschwunden sind, wird hier unvergleichlich viel mehr Chlor erzeugt und dessen Menge wächst mit nahezu gleichbleibender Geschwindigkeit. Letzteres gilt auch von der gebildeten Säure, die ebenfalls die bei der Bestrahlung des Chloroforms entstandene um ein Vielfaches übertrifft.

Im Gegensatz zum Chloroform zeigte der durch nahezu 3 Jahre bestrahlte Tetrachlorkohlenstoff nur eine ganz geringfügige Zunahme der Dichte, die sich zu $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.5845$ ergab. Der Siedepunkt war nicht merklich verändert. Der Destillationsrückstand betrug für 30 cm^3 weniger als 0.01 g und enthielt nur Spuren von Hexachloräthan. Das letztere ist sicher nach der Reaktion



entstanden, das Chlor dagegen nur zum geringsten Teile. Denn abgesehen von dem im Gasraum enthaltenen wurden in den schließlich noch verbliebenen 30 cm^3 Flüssigkeit der Titration zufolge 105 mg Chlor ermittelt. Ihnen würden nach obiger Gleichung rund 305 mg Hexachloräthan entsprechen, also etwa 40mal mehr als das Gesamtgewicht des Rückstandes betrug. Wenngleich bei dem höheren Siedepunkte des Tetrachlorkohlenstoffes sich mit dessen Dämpfen mehr Hexachloräthan verflüchtigen dürfte,¹ als mit denen des Chloroforms, so ist doch die Entstehung von mehr als nur wenigen Prozenten obiger Menge vollkommen ausgeschlossen.

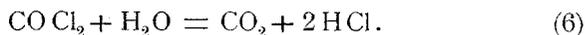
Die Hauptmenge des gefundenen Chlors muß daher einen anderen Ursprung haben. Ein solcher wäre die unter dem Einflusse der Strahlung erfolgende Reaktion mit dem Luft-sauerstoff nach der Gleichung



¹ 8 g Destillat hinterließen nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur 0.0031 g Rückstand, der im zugeschmolzenen Kapillarrohr unter Zersetzung bei zirka 165° schmolz, somit vermutlich aus verunreinigtem C_2Cl_6 (Schmelzpunkt 187°) bestand.

Der gefundenen Chlormenge würden rund' 24 *mg* Sauerstoff entsprechen, d. i. etwa die Hälfte des während der langen Versuchsdauer überhaupt vorhandenen.

Phosgen wurde allerdings nicht nachgewiesen. Allein da gleichzeitig Salzsäure gefunden wurde, so muß man annehmen, daß das entstandene Phosgen mit den im Tetrachlorkohlenstoff noch vorhandenen Wasserspuren nach der Gleichung reagierte:



Dies würde 27 *mg* Wasser oder weniger als 0·06 Gewichtsprozent des Tetrachlorkohlenstoffes erfordern, was trotz der Trocknung mit Chlorcalcium noch leicht möglich war.¹

Wenn nun wirklich praktisch alles Chlor sich nach Gleichung (5) gebildet hatte und alles Phosgen nach Gleichung (6) wieder verschwunden war, so mußten für jedes Chlormolekül 2 Chlorwasserstoffmoleküle entstanden sein oder für 105 *mg* Chlor 108 *mg* Chlorwasserstoff. Rechnet man den schließlichen Alkaliverbrauch auf letztere Säure und die gesamten 30 *cm*³ um, so findet man 97 *mg* oder für 1 *cm*³ Tetrachlorkohlenstoff hätten 1·44 *cm*³ 0·0685 normale Barytlaug verbraucht werden müssen statt der gefundenen 1·3 *cm*³. Die Übereinstimmung ist also eine ausreichende. Da auch im Gasraume noch Chlor vorhanden war, übertrifft zwar die Gesamtchlormenge die der Rechnung zugrunde gelegte, andererseits muß aber etwas Chlor auch nach Gleichung (4), also ohne Phosgenbildung entstanden sein, sowie vielleicht, analog dem Befunde von Tarczynski, unter Bildung von C₂Cl₄.

Nach Gleichung (5) wäre durch die schließliche Abnahme des zur Verfügung stehenden Luftsauerstoffes auf die Hälfte des ursprünglichen Betrages auch eine Verminderung der Chlor-, beziehungsweise Chlorwasserstoffbildungsgeschwindigkeit zu erwarten gewesen. Doch kann dies noch nicht stark in Betracht kommen, da im Mittel immerhin 3 Viertel des ur-

¹ Eine Abnahme des Wassergehaltes um diesen Betrag würde nach der Mischungsregel eine Zunahme der Dichte um 4 Einheiten der vierten Dezimale bedingen, während die tatsächlich gefundene Zunahme in hinlänglicher Übereinstimmung halb so groß war.

sprünglichen Sauerstoffes vorhanden wären.¹ In der Tat bemerkt man bei den einzelnen Bestimmungen der Tabelle 3 eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, zumal wenn man bedenkt, daß infolge der Probeentnahmen das gleiche Präparat zuerst auf 45, dann auf 35, zuletzt auf 30 cm^3 wirkte. Zwischen der letzten und vorletzten Bestimmung der Tabelle 3 und beim Versuche der Tabelle 2 waren gleiche Mengen der Bestrahlung ausgesetzt. Auch hier ist im ersteren Falle die Chlorbildungsgeschwindigkeit etwas kleiner als im letzteren. Eine genauere Übereinstimmung ist bei der Inkonstanz der Versuchstemperatur und des Einflusses der γ -Strahlen durch Wechsel und Verstellen der sonst noch in der Radiumkassette verwahrten Präparate gar nicht zu erwarten.

Als Hauptreaktion kann also jedenfalls die durch den Luftsauerstoff bewirkte Bildung von Chlor und Phosgen angesehen werden und die Zersetzung des letzteren durch das vorhandene Wasser unter Chlorwasserstoffbildung. In einer Nebenreaktion entsteht außerdem Hexachloräthan.

Zusammenfassung.

Es wurden Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durch nahezu 3 Jahre bei Lichtabschluß der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen ausgesetzt.

In beiden Fällen geht die Hauptreaktion unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes vor sich: Beim Chloroform unter Bildung von Hexachloräthan, beim Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von Chlor, beziehungsweise Chlorwasserstoff aus primär entstandenem Phosgen und vorhandenem Wasser. In der Nebenreaktion entsteht beim Chloroform zunächst Chlor, das jedoch im weiteren Verlaufe unter Tetrachlorkohlenstoff- und Chlorwasserstoffbildung wieder völlig verschwindet; beim Tetrachlorkohlenstoff entsteht in der Nebenreaktion Hexachloräthan.

Sowohl das von β - und γ -Strahlen als auch das von γ -Strahlen allein bestrahlte Chloroform zeigt eine Erhöhung

¹ Das nach Gleichung (6) gebildete CO_2 kann in der Radiumstrahlung ähnlich wie im ultravioletten Lichte noch teilweise in CO und O zerfallen, wodurch die Abnahme der verfügbaren Sauerstoffmenge noch geringer würde als oben angenommen wurde.

der Dichte, somit kommt eine allerdings geringe Wirkung auch den letzteren Strahlen zu.

Durch die dreijährige Bestrahlung wird vom Chloroform ungefähr $\frac{1}{4}\%$ bis höchstens $\frac{1}{2}\%$, vom Tetrachlorkohlenstoff etwa $\frac{1}{2}\%$ bis höchstens $\frac{3}{4}\%$ verändert. Berücksichtigt man, daß bei ersterer Verbindung mehr als die doppelte Menge von einem etwas schwächeren Präparat bestrahlt wurde, so ergibt sich, daß die absolute Anzahl der von gleich starken Präparaten zur Reaktion gebrachten Moleküle in beiden Fällen ungefähr die gleiche sein dürfte.

Anhang.

Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform.

Bei einer Reihe organischer und anorganischer Verbindungen konnte gezeigt werden,¹ daß der Einfluß des ultravioletten Lichtes einer Quarzquecksilberlampe analog ist dem der durchdringenden Radiumstrahlen, jedoch bei meinen respektiven Versuchsanordnungen bereits in einer mehrhundert- bis tausendmal kürzeren Zeit zu Veränderungen von der gleichen Größenordnung führt wie die letzteren Strahlen.

Nun konnte beim Chloroform, wie im Voranstehenden dargelegt wurde, das Ergebnis einer nahezu dreijährigen Einwirkung eines Radiumpräparats untersucht werden. Es war daher wünschenswert, die Frage zu entscheiden, ob auch bei einer so außergewöhnlich langen Versuchsdauer die eben erwähnte Regel Geltung habe.

Zu diesem Zwecke wurden 100 cm^3 Chloroform, das über viel Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert worden war, den Siedepunkt 60.5° bei 740 mm Druck, und die Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.47445$ zeigte, in einem 110 cm^3 fassenden Quarz-

¹ Diese Sitzungsber., Mitteilungen des Ra-Instituts. Nr. 20 und Nr. 34, 121. Bd., p. 1329 (1912); 122. Bd., p. 751 (1913).

kolben, der mit einem Rückflußkühler verbunden war, durch 69 Stunden mit der bei den früheren Versuchen¹ verwendeten Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt.

Die Netzspannung betrug 220 Volt, der vorgeschaltete Widerstand 52 Ohm, die Stromstärke zirka 2·5 Ampere, die Elektrodenspannung der — in horizontaler Lage brennenden — Lampe daher etwa 90 Volt.

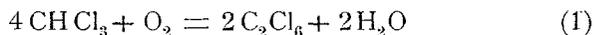
Der Abstand von der Mitte des Lampenrohres bis zur Mitte der auf gleicher Höhe befindlichen Kolbenkugel betrug 10 *cm*.

Die Temperatur des Chloroforms war schließlich bis 43° gestiegen. Schon nach eintägiger Bestrahlung zeigte das Chloroform eine deutliche Gelbfärbung, die am Schlusse sehr intensiv geworden war. Das bestrahlte Chloroform war schwach getrübt; seine Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}}$ betrug 1·47617, war also nahezu ebensoviel wie bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen gestiegen. Im Gegensatz zu der bei letzterer gemachten Beobachtung zeigte das Chloroform deutlichen Geruch nach Chlorwasserstoff, dessen Vorhandensein auch durch die Chlorsilberreaktion nachgewiesen werden konnte; 2 *cm*³ Chloroform, mit 20 *cm*³ Wasser geschüttelt, verbrauchten 0·95 *cm*³ 0·0685 normale Barytlauge; es waren somit in den 100 *cm*³ 119 *mg* Chlorwasserstoff vorhanden; außerdem hatte sich ein Teil während der Versuchsdauer verflüchtigt, denn das zur Ausspülung des Kühlers verwendete Wasser verbrauchte noch 0·7 *cm*³ obiger Lauge. Dagegen waren Chlor oder unterchlorige Säure ähnlich wie nach der dreijährigen Radiumbestrahlung nicht oder in nicht nennenswerter Weise vorhanden. 2 *cm*³ Chloroform bewirkten nach dem Schütteln mit 10 *cm*³ zehnpromentiger Jodkaliumlösung nur eine ganz geringfügige Gelbfärbung der wässrigen Schicht, die nach Zusatz von 0·05 *cm*³ 0·0050 normaler Thiosulfatlösung bereits entfärbt war.

Das bestrahlte Chloroform wurde von der erwähnten Trübung — der auf dem Filter getrocknete Rückstand betrug

¹ Ebenda.

0·007 g — abfiltriert und das Filtrat — 139·7 g — destilliert. Die letzten im Destillierkolben verbliebenen, gelbbraun gefärbten Anteile hinterließen nach dem Verdunsten der Flüssigkeit 0·26 g Rückstand, bestehend aus mit einer rotbraunen Schmiere verunreinigten und verfärbten Krystalltafeln. Der Geruch nach Zersetzungsprodukten war deutlich vorhanden. Durch Sublimation konnte aus dem Rückstand reines Hexachloräthan erhalten werden.¹ Für die Entstehung des letzteren wird man wohl wie bei der Radiumbestrahlung die Reaktion



annehmen müssen, zumal hier der Luftsauerstoff ungehinderten Zutritt hatte, eventuell auch eine Einwirkung von im ultravioletten Licht entstandenem Ozon. Auf die Sauerstoffwirkung dürfte auch das Entstehen der rotbraunen Zersetzungsprodukte zurückzuführen sein, eine Annahme, die auch A. Besson und L. Fournier² machen, die ähnliche Produkte bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Chloroformdämpfen und Wasserstoff erhielten.

Der Chlorwasserstoff kann durch Reaktion von intermediär entstandenem Phosgen mit vorhandenem oder nach Gleichung (1) erzeugtem Wasser sich gebildet haben. Phosgen entsteht ja bekanntlich aus Chloroform schon im Sonnenlichte. Doch könnte man auch an eine direkte Bildung von Chlorwasserstoff aus Chloroform etwa bei gleichzeitigem Entstehen von Tetrachloräthylen denken.

Berücksichtigt man indessen, daß in der Radiumstrahlung weder die früher erwähnten Zersetzungsprodukte noch Chlorwasserstoff in irgend merklichen Mengen entstehen, so ist es viel näherliegend, an ein gleichzeitiges Entstehen des letzteren mit den ersteren zu denken.³ Entsteht etwa auch hier, analog

¹ Von 80 g des Destillats wurden 90%₀ abermals abdestilliert; der Rest hinterließ nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur 0·0047 g Rückstand, der hauptsächlich aus C₂Cl₆ bestand. Im zugeschmolzenen Kapillarrohre schmolz er unter Bräunung gegen 170°.

² C. r. d. l'Acad. des sciences, 150, 1118 (1910).

³ Nimmt man an, daß für jedes HCl-Molekül nur ein CHCl₃-Molekül zersetzt wurde, so entsprechen den gefundenen 0·12 g HCl 0·39 g CHCl₃;

wie bei der Radiumbestrahlung, vorübergehend Chlor, das dann mit Chloroform unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff und Chlorwasserstoff reagiert, so könnte dadurch wohl nur ein Teil der von letzterem tatsächlich gefundenen Menge erklärt werden.

Vergleicht man nun zur Entscheidung der eingangs gestellten Frage die Wirkung des ultravioletten Lichtes mit der der durchdringenden Radiumstrahlung, so ergibt sich erstere als tiefergreifend, wie schon das Entstehen von Zersetzungsprodukten beweist, trotz der mehr als 300mal kürzeren Reaktionszeit. Immerhin wird man bei dem Versuch im ultravioletten Lichte den ungehinderten Zutritt des Luftsauerstoffes und die höhere Temperatur berücksichtigen müssen. Die Mengen des festen Rückstandes und die Zunahme der Dichten sind in beiden Fällen annähernd gleich. Man wird also obige Regel in bezug auf die Einwirkungsgeschwindigkeit als zutreffend anerkennen müssen, wenn auch bezüglich der Natur der dabei entstandenen Produkte keine so große Analogie herrscht wie bei den früher untersuchten Fällen: Wohl entsteht hier wie dort Hexachloräthan, und zwar vermutlich als Hauptprodukt, daneben bilden sich Zersetzungsprodukte und Chlorwasserstoff aber nur im ultravioletten Lichte in größeren Mengen.¹

demnach würden die Chloroformreste schon ohne Luftsauerstoff ungefähr ebensoviel betragen wie der gesamte Rückstand, von dem doch ein beträchtlicher Teil aus C_2Cl_6 bestand. Man muß also annehmen, daß bei der Chlorwasserstoffbildung auch flüchtige Produkte, z. B. C_2Cl_4 , entstanden sind.

¹ Äußere Umstände bedingten einen vorzeitigen Abschluß der Versuche, die später fortgesetzt werden sollen.