

Fällung. In dem Maasse jedoch, wie man mehr Chlorid einträgt, scheidet sich das krystallinische, unlösliche, gelbe Pulver ab, welches ebenso zersetzlich ist, wie das zuerst erwähnte Product. Die grosse Veränderlichkeit der Substanz hat die Analyse derselben verhindert.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1905.

152. W. P. Jorissen und W. E. Ringer:
Einfluss von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas.

[1. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Februar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Marekwald.)

Die Bedeutung der neueren Strahlungen ist von chemischer Seite im allgemeinen noch wenig studirt worden; die Zahl der bekannten Reactionen, welche unter dem Einfluss von Becquerel-Strahlen z. B. zu Stande kommen oder beschleunigt werden, ist nicht gross. Die erste chemische Wirkung dieser Strahlen, welche bekannt wurde, war wohl die von Becquerel mitgetheilte Einwirkung auf die photographische Platte.

P. Curie und Frau S. Curie ¹⁾ beobachteten, dass sie Sauerstoff in Ozon umwandeln, Becquerel ²⁾, dass sie auf eine Lösung von Mercurichlorid und Oxalsäure wie das Licht einwirken; er fand nämlich, dass sich allmählich ein wenig Calomel bildete. Auch wurde gewöhnlicher Phosphor in die rothe Modification umgewandelt. Die Curie's beobachteten die Färbung von Glas und Porzellan, Giesel ³⁾ diejenige von Flussspath, Alkalihaloïden und Papier durch Radiumstrahlen. Hardy und Fräulein Willcock ⁴⁾ studirten die Einwirkung dieser Strahlen auf Lösungen von Jodoform in einigen Lösungsmitteln, besonders in Chloroform, bei Anwesenheit von Sauerstoff; Hardy ⁵⁾ beobachtete weiter noch eine Einwirkung auf die Coagulation von Globulin ⁶⁾.

¹⁾ Compt. rend. 129, 823 [1899]; siehe auch Giesel, Verhandl. d. Dtsch. phys. Ges. 5. Jan. 1900.

²⁾ Compt. rend. 133, 709 [1901].

³⁾ Verhandl. d. Dtsch. phys. Ges. 5. Jan. 1900; diese Berichte 35, 3609 [1902].

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London 72, 200 [1903]; van Aabel, Phys. Zeitschr. 5, 637 [1904].

⁵⁾ Proc. Physiol. Soc., May 16 1903.

⁶⁾ Bzgl. der physiologischen Wirkungen von Radiumstrahlen vgl. u. a. Frau Curie, Untersuch. über d. radioact. Substanzen (übers. v. Kaufmann), Braunschweig 1904, 90—92; Rutherford, Radio-Activity [1904] 176, 177.

Fenton¹⁾ fand, dass die Zersetzung von Hydroperoxyd durch Radiumstrahlen beschleunigt wird, Skinner²⁾ beobachtete eine Braunfärbung von Mercurosulfat.

Die Zersetzung von Wasser durch Radium ist aus den Versuchen von Runge und Bodländer³⁾, sowie von Ramsay und Soddy⁴⁾ bekannt.

Einige weitere chemische Wirkungen von Radiumstrahlen wurden von Pellini und Vaccari⁵⁾ mitgeteilt. Sie fanden eine Einwirkung auf wässrige Jodwasserstoffsäure, auf Lösungen von Propyl- und Isopropyl-Jodid in Chloroform. Sie beobachteten aber keine Einwirkung auf Chlorknallgas. Bei diesen letzten Versuchen wurde von ihnen mit einigen Abänderungen die von Bunsen und Roscoe angegebene Anordnung benutzt. Das Insulationsgefäß hatte etwa die Gestalt eines Dewar'schen Vacuumgefäßes; das Röhrchen mit Radiumbromid konnte in die Höhlung desselben gebracht werden; es enthielt 5 mg (von der Chem. Fabrik Dr. Rich. Sthamer, Hamburg).

Bei einem Theil der Versuche wurde es mit dünnem Aluminiumblatt bedeckt, um das Phosphorescenzlicht zurückzuhalten und dann mit einem zweiten Röhrchen; bei einem anderen Theil wurden das zweite Röhrchen und das Aluminium fortgelassen.

Ueber die Einwirkung von Röntgen-Strahlen auf Chlorknallgas liegen einige Versuche von de Hemptinne⁶⁾ vor. Das Chlorknallgas befand sich dabei in einem gläsernen Gefäß mit Aluminiumdeckel, welcher mit etwas Paraffin vor der Einwirkung des Chlors geschützt war. Durch diese Aluminiumplatte liess er die Röntgenstrahlen in das Gasgemisch eintreten, wobei er aber selbst nach einer Stunde keine Einwirkung constatiren konnte.

Schon seit mehreren Monaten mit Untersuchungen über einige chemische Wirkungen von Radiumstrahlen beschäftigt, haben wir uns auch dem Chlorknallgas zugewandt. Aus den Untersuchungen von de Hemptinne mit Röntgen-Strahlen war aber wenigstens wahrscheinlich geworden, dass die Einwirkung nur schwach sein sollte⁷⁾, ausserdem hatten wir vorläufig nur 5 mg Radiumbromid (rein, Chem. Fabrik Dr. R. Sthamer, Hamburg) zur Verfügung.

1) Proc. Camb. Phil. Soc. 12, 260. 2) *ibid.* 12, 424.

3) Giesel, diese Berichte 35, 3605 [1902].

4) Proc. Roy. Soc. London 72, 204 [1903].

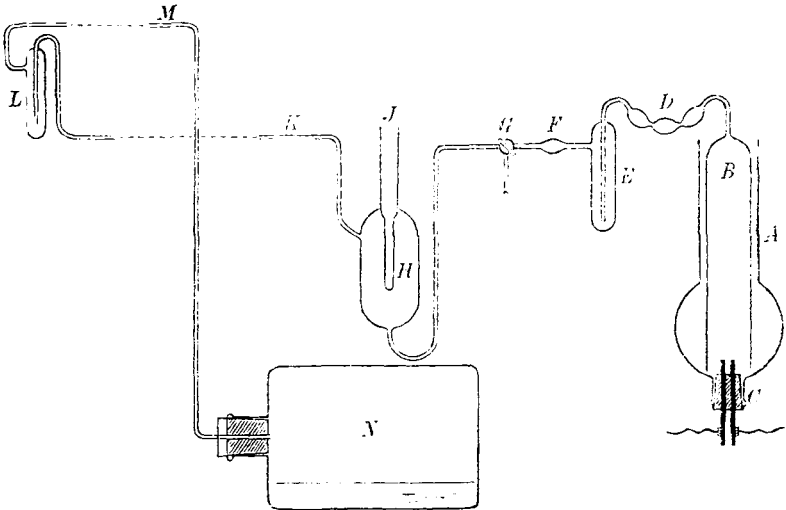
5) Atti acad. dei Lincei [5] 13, 269 [4. Sept. 1904].

6) Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 495 [1896]. Diese Versuche könnten jedoch bei äusserst genauer Wiederholung vielleicht noch wohl zu anderem Resultat führen.

7) Die Untersuchung von Pellini und Vaccari kam erst Ende October durch das Refarat im Chem. Centralblatt (1904 II, 1197) uns zu Gesicht.

Nachdem aus vorläufigen Versuchen hervorgegangen war, dass die Einwirkung, falls dieselbe überhaupt eintrat, jedenfalls äusserst schwach war, haben wir uns bemüht, den Apparat und das Gasmisch so empfindlich wie möglich zu machen.

Der Hauptsache nach wurde auch von uns die Anordnung von Bunsen und Roscoe¹⁾ benutzt. Das Chlorknallgas wurde elektrolytisch aus reiner Salzsäure von 25 pCt. im Gefäss A²⁾ dargestellt,



mit Benutzung von Elektroden aus Graphit³⁾, welche in einem mit Paraffin bedeckten Kautschukstopfen C gesteckt waren. Es wurden vier Elemente nach Bunsen benutzt.

Das Chlorknallgas wurde in D und E durch Wasser gewaschen: die Waschflasche E war mittels Schliff F mit dem Dreiweghahn G verbunden. Anfangs wurde mittels dieses Hahnes das Gasmisch in Lauge geleitet, wobei es soviel wie möglich den gleichen Druck zu überwinden hatte wie später, wenn es durch den Apparat geleitet wurde. Dieses letzte Durchleiten wurde während einiger Tage fortgesetzt.

Im »Insolationsgefäss« H war ein kleines Röhrchen J eingeschmolzen. Die untere Hälfte bestand aus äusserst dünnem Glase.

¹⁾ Ostwald's Klassiker Nr. 34 u. 38.

²⁾ Die Figur ist in etwa $\frac{1}{5}$ der wahren Grösse gezeichnet worden.

³⁾ von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin N.

Das Radiumbromidröhrchen, gleichfalls aus sehr dünnem Glase, wurde mit einem mittels Siegellack befestigten Nähfaden in das genau umschliessende Röhrchen des Gefässes H gebracht. In diesem befanden sich etwa 2 ccm Wasser. Die Waschflasche L war so eingerichtet, dass beim Durchleiten des Chlorknallgases dieses etwa den gleichen Druck zu überwinden hatte, wie später vom Wasser aus der Waschflasche L auf das Gasgemisch in der horizontalen Röhre K ausgeübt wurde. Durch eine kurze Belichtung konnte es leicht bis zum äussersten Ende der horizontalen Röhre gebracht werden. Diese Einrichtung liess ein ziemlich schnelles Einstellen des Gleichgewichts, nach dem Durchleiten, zu.

Die Horizontalröhre K war etwa 75 cm lang und hatte einen Durchmesser von 2 mm; sie war mit einer in mm getheilten Scala aus Papier versehen. Das »Insulationsgefäss« H befand sich in einem Thermostaten, welcher mittels eines Toluolregulators auf 25° gehalten wurde; es wurde mittels eines Aluminiumrührers, getrieben von einer kleinen, zur Vermeidung von Belichtung mit Zink bedeckten Gasflamme, gerührt.

Wenn das Durchleiten des Gasgemisches beendet war, wurde die Waschflasche L mittels eines kleinen Stückchens dickwandigen Kautschukschlauches, welches dann noch unter Quecksilber getaucht wurde, und einer dünnen, gläsernen Röhre mit der Literflasche N verbunden, welche sich auf dem Boden des Thermostats befand und in welcher so viel Quecksilber, mit etwas Wasser überschichtet, sich befand, als nöthig war, um sie unter Wasser halten zu können. Diese Einrichtung hatte sich nothwendig gezeigt, um von den Barometerschwankungen und den dadurch hervorgerufenen Störungen im Apparat unabhängig zu sein.

Es zeigte sich, dass die Rührvorrichtung zu diesem Zweck nicht energisch genug war, ein schnelleres Drehen mit der Hand verursachte immer eine kleine Bewegung des Wassermerismus in der Röhre K.

Der ganze Apparat war im Dunkelzimmer aufgestellt. Ausserdem aber war das Gefäss H mit einer Büchse aus Zink umgeben; die Röhren waren entweder schwarz lackirt oder mit schwarzem Papier bedeckt.

Bei den ersten Versuchen wurde das Röhrchen mit Radiumbromid unbedeckt im »Insulationsgefäss«, später zur Zurückhaltung des Phosphoreszenzlichts mit schwarzem Lack bedeckt, gebracht.

Bei einigen Versuchen trat nur sehr langsam Gleichgewicht im Apparat ein, ohne dass die Ursache deutlich war, bei anderen Versuchen war das Chlorknallgas wieder wenig lichtempfindlich.

Die Empfindlichkeit wurde mittels einer Kerzenflamme auf etwa $\frac{1}{2}$ m Abstand vom Fenster des Thermostaten untersucht; dabei wurde natürlich die Zinkbedeckung des Gefäßes fortgenommen.

Tabelle 1 (Radiumröhrchen unbedeckt).

Zeit in Stunden	Stand Meniskus in mm	Zeit in Stunden	Stand Meniskus in mm
0	110	95.5	215**)
1.5	109	101.5	215
3.5	110	120.5	218.5
5.5	109	144.5	220.5*)
23	112*)	146.5	222
25.5	111.5	150.5	246
27.5	127	167	308
30	129	170	312**)
47	141	172	312.5
53.5	150	—	—
71	176	—	—

Tabelle 2 (Radiumröhrchen schwarz).

Zeit in Stunden	Stand Meniskus in mm	Temperatur	Zeit in Stunden	Stand Meniskus in mm	Temperatur
0	490	25.20	98.75	548	25.23
20	487.5	25.50	120.25	535*)	25.24
26.50	490	25.40	139.75	600	25.23
45.50	495	25.30	141.75	608**)	25.30
49.50	504	25.30	146.75	611	25.27
50.50	497.5	25.25	164.25	612.5	25.25
68	508 ¹⁾ *)	25.20	170.25	601 ²⁾)	25.26
74.50	503	25.27	178.25	600	25.20
92	559	25.20	188.25	637	25.30
95.25	559**)	25.23	190.75	657**)	25.30
96.25	558 ²⁾)	25.35	193.25	654	25.25

¹⁾ Radiumröhrchen eingeführt.

** Radiumröhrchen weggenommen.

Es ist unsere Absicht, diese Versuche, auch mit trockenem Chlor-
knallgas, bald mit einer grösseren Menge Radiumbromid zu wieder-
holen und den Einfluss der Radiumstrahlen auf die Inductionsperiode³⁾

¹⁾ Bei graphischer Darstellung dieser Zahlen ist ersichtlich, dass die
Stellen der Curve, welche die Beobachtungen während der Anwesenheit des
Radiumbromids darbieten, parallel laufen; die Geschwindigkeit war also in
den drei Fällen dieselbe.

²⁾ Thermostat angefüllt.

³⁾ Bunsen und Roscoe, l. c.: Pringsheim, Wied. Ann. 32, 384 [1887].

bei Beleuchtung mit einer constanten Flamme zu untersuchen. Auch ist es vielleicht interessant, einen möglichen Einfluss zu studiren auf die Erscheinung der plötzlichen Ausdehnung des Chlorknallgases bei momentaner Beleuchtung⁴⁾.

Helder (Holland), im Januar 1905.

153. Ernst Beckmann: Einige Anwendungen von metallischem Calcium.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Februar 1905)

Da jetzt metallisches Calcium von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld bequem zugänglich gemacht worden ist, habe ich mich gemeinsam mit Hrn. Privatdocent Dr. Karl Beck von dessen Verwendbarkeit im Laboratorium durch einige Versuche zu überzeugen versucht.

Ueber die Ergebnisse, welche Hr. cand. Hans Schlegel bei seinen Arbeiten gewonnen hat, möge in dessen Interesse kurz referirt werden.

Um das Calcium in geeignete Form zu bringen, dreht man auf der Drehbank feine Spähne ab, die in trockner Luft sich blank erhalten.

Um es als Reductionsmittel in alkalischer Lösung zu versuchen, löste man Nitrobenzol in 95-procentigem Alkohol und erhitzte auf Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchlorid- bzw. Kupfersulfat-Lösung unter Umrühren mit Calcium. Bei Anwendung von etwas mehr als der theoretischen Menge des Metalls ergab sich Azoxybenzol fast in berechneter Menge. In salzsaurer, alkoholischer Lösung ging die Reduction bis zum Anilin.

Oxime, wie *anti*-Benzaldoxim und *l*-Menthonoxim, gaben in saurer wie alkalischer Lösung Amine; bei Benzolsulfochlorid geht in alkalischer Lösung die Reduction bis zur Sulfinsäure, in saurer Lösung bis zum Thiophenol. In alkalischer Lösung erfolgte stets ein Zusatz von Quecksilberchlorid.

Von Wichtigkeit dürfte es sein, dass gleich dem Magnesium auch das Calcium befähigt ist, Grignard's Reaction¹⁾ zu Stande zu bringen.

⁴⁾ Pringsheim, l. c.; von Recklinghausen, Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 491 [1894].

¹⁾ Compt. rend. 130, 1322 [1900]; vergl. L. Gattermann, Organ. Praxis, 300.