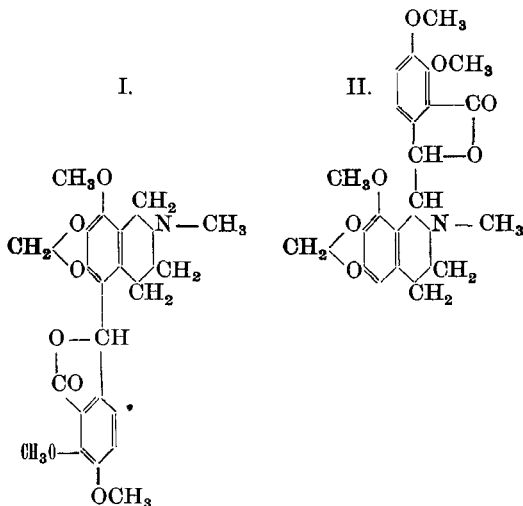


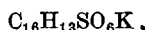
Es handelte sich demnach nur noch darum, zu bestimmen, welches H-Atom des Hydrocotarnins in Reaktion getreten ist. Da bei sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen auch hier das Bromhydrocotarnin nicht reagiert, so wird man nicht fehlgehen, wenn man dem Isonarkotin die Formel I



zuschreibt. Das Narkotin, in welchem ein H-Atom des Pyridinkomplexes durch den Mekoninrest substituiert ist, besitzt bekanntlich Formel II.

Ich habe ferner mit E. Wassermann Versuche über das Cevadin ausgeführt. Bei der erschöpfenden Methylierung des Cevins wurden neben Trimethylamin als Spaltprodukte Chinasäure und ein gut krystallisierter Körper vom Schmelzpunkt 93–94° und der Zusammensetzung  $C_{25}H_{32}O_6$  erhalten. Bei der Spaltung der Cevins mit Barytwasser unter Druck bildet sich eine gut krystallisierte Aminosäure  $C_{13}H_{19}NO_2$ , die sich mit alkoholischer Salzsäure leicht esterifizieren läßt.

In Gemeinschaft mit E. Speyer habe ich die Aminoxyde der Alkaloide, Thebain, Morphin, Codein und Äthylmorphin untersucht. Das Morphinoxyd sowohl wie das Codeinoxyd liefern mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Sulfosäuren. Diejenige aus Codeinoxyd wurde weiter abgebaut und ergab neben Tetramethylätylendiamin eine Verbindung



welche wahrscheinlich aufzulösen ist in



## Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte.

Unter teilweiser Verwendung der Habilitationsschrift mit gleichem Titel.

Aus dem anorgan. Laboratorium  
der Kgl. Technischen Hochschule zu Dresden.

VON HERM. THIELE.

(Eingeg. d. 13./10. 1909.)

Gelegentlich einer vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Wolf ausgeführten Arbeit: „Über die Abtötung der Bakterien durch

Licht“<sup>1)</sup> wurde die Beobachtung gemacht, daß wässrige Lösungen mancher stickstoffhaltiger Substanzen, wie z. B. das Leitungswasser der Stadt Dresden, das etwa 15 mg Salpetersäure pro Liter enthält, durch ultraviolettes Licht Zersetzung unter Bildung von salpetriger Säure erleiden<sup>2)</sup>. Obwohl ja die bei diesen Versuchen gebildeten Salpetrigsäuremengen sehr gering waren, so erschien die Reaktion doch interessant genug, um weiter verfolgt zu werden, insbesondere, da unter günstigen Versuchsbedingungen die Bildung größerer Mengen des Zersetzungsproduktes zu erwarten war, und weil außerdem andere interessante Reaktionen im ultravioletten Lichte vermutet werden durften.

### A. Allgemeine Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente bei fast allen Versuchen eine Hochspannungsquecksilberlampe von W. C. Heraeus, die an einer Akkumulatorenbatterie von 150–155 Volt Spannung nach dem in Fig. 1 wiedergegebenen Schema angeschlossen war:

Die Klemmspannung der Lampe wurde im allgemeinen auf 120 Volt gehalten. Das Reaktionsgefäß wurde seitlich vor der Mitte der Quecksilberlampe aufgestellt. Der Zwischenraum zwischen Lampe und Reaktionsgefäß wurde meist tunlichst klein genommen, um einerseits möglichst hohe Lichtstärke zu erhalten und um andererseits die durch die Luft hervorgerufenen Absorptionsverluste an Strahlen kürzerer Wellenlänge zu verringern. Da der Energieverbrauch der Lampe erheblich ist — bei 120 Volt 0,5 Kilowatt — ist die Wärmestrahlung der Lampe natürlich beträchtlich. Es war deshalb vielfach nötig, die Reaktionsgefäße zu kühlen. Dies geschah durch einen über dieselben fließenden Wasserstrahl, der bei fettfreier Oberfläche des Gefäßes dieses allseitig in einem dünnen Mantel umschloß. Die Temperatur des Kühlwassers (Leitungswasser) wurde kurz vor dem Austritt in einer Erweiterung des Zuflußrohres durch ein Thermometer gemessen. Ein gewisser Lichtverlust mußte bei dieser Kühlweise natürlich mit in Kauf genommen werden, schon weil das Leitungswasser Salpetersäure und Kohlensäure enthält. Bedenkt man jedoch, daß der Salpetersäuregehalt nur 15 mg pro Liter und die Schichtendicke nur Bruchteile eines Millimeters beträgt, so wird man wohl die Absorptionsverluste nicht allzu hoch anschlagen. Reines Wasser an sich ist ja sehr durchsichtig, durchsichtiger sogar als Luft.

### B. Apparatur für die Verfolgung von Gasreaktionen.

Da Reaktionen zwischen Gasen in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle mit einer Volumänderung verbunden sind, so bietet sich in der Messung des Volumens ein sehr einfacher Weg, den Gang dieser Reaktionen zu verfolgen. Der zu diesen Messungen benutzte Apparat lehnte sich eng an die von W. Hempel als „Apparat für die exakte Gasanalyse“ beschriebene Konstruktion, bei welcher der Einfluß von Temperaturschwankungen praktisch vollkommen dadurch beseitigt ist, daß die gesamte Apparatur von einem Wasserströme umflossen wird.

<sup>1)</sup> Ar. f. Hygiene 57, 29 (1905); 60, 29 (1906).

<sup>2)</sup> Ar. f. Hygiene 57, 47.

Die Temperatur beeinflusst die Messungen am stärksten infolge des großen Ausdehnungskoeffizienten der Gase (für 1° etwa 0,3%). Bei feuchten Gasen kommt hierzu der Einfluß der Tension des Wasserdampfes, der bei 14° und Atmosphärendruck etwa 0,1% pro 1° beträgt und bei niedrigeren Drucken natürlich entsprechend zunimmt. Weit geringer ist der Temperatureinfluß auf die Höhe der messenden Quecksilbersäule; pro Grad etwa 0,02%. Aus diesen Erwägungen ist die in Fig. 2 bis 2b dargestellte Konstruktion entstanden, die in ihren Hauptzügen ohne weitere Beschreibung verständlich sein dürfte. Die Einzelheiten sind in der eingangs erwähnten Habilitationsschrift beschrieben.

### C. Das Reaktionsgefäß.

Der Meßkolben war aus Quarzglas geblasen und diente gleichzeitig als Reaktionsgefäß. Für die ersten Versuche wurde ein Quarzglaskolben be-

Apparate mit Wasser von konstanter Temperatur zu umspülen. An diesen Behälter war der Meßapparat angeschlossen. Die Messung wurde vorgenommen, nachdem das Wasser den Kolben etwa eine Viertelstunde umflossen hatte. Gleichzeitig erfolgte Ablesung der Temperatur des Wassers ( $t_{H_2O}$ ) und des Quecksilbers ( $t_{Hg}$ ). Als Maß für das Volumen diente einfach der Quotient:

$$q = (B_0 - \tau) : (273 + t_{H_2O}) \cdot 1000, \text{ bei feuchten Gasen bez. } = B_0 : (273 + t_{H_2O}) \cdot 1000, \text{ bei trockenen Gasen,}$$

worin  $B_0$  die auf 0° reduzierte Quecksilbersäule und  $\tau$  die Tension des Wassers bei  $t_{H_2O}$  bedeutet. Der Faktor 1000 hatte ausschließlich den Zweck, dem Resultate eine bequemere Form bezüglich der Dezimalen zu geben, da so im allgemeinen die Einheiten noch zuverlässig, die erste Dezimale aber auf mehrere Einheiten unsicher war.

Für die Zuverlässigkeit der Resultate geben nachfolgende Versuchsergebnisse einige Anhaltspunkte.

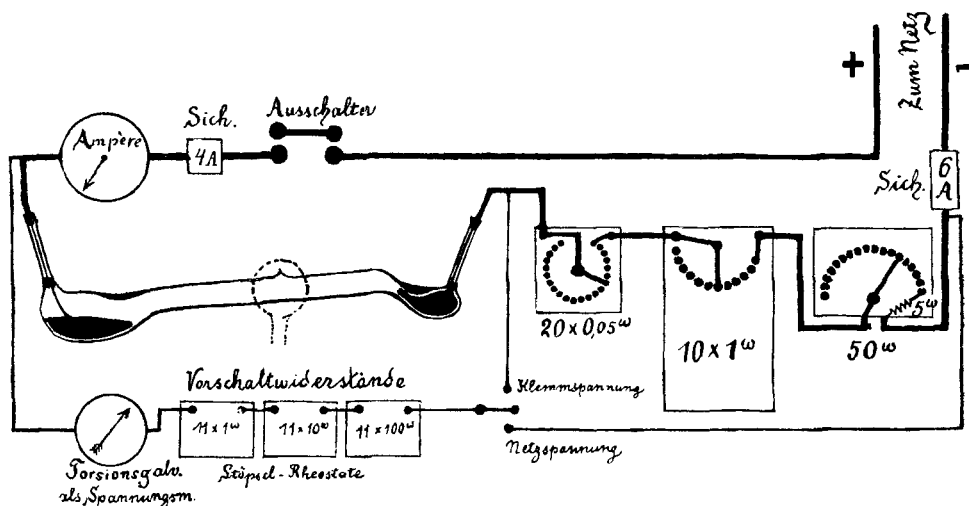


Fig. 1.

nutzt, an dessen Hals ein gleich weites Glasrohr, das in einen Glashahn auslief, mittels Gummischlauch angesetzt war. Um diese Verbindung gegen inneren Druck widerstandsfähig zu machen, wurde nach einem Vorschlage, den ich Herrn Geheimrat H e m p e l verdanke, der Gummischlauch lose mit schwachem Eisendraht umwickelt, und der Zwischenraum zwischen den Drahtwindungen und dem Schlauche oder dem Glase mit Gipsbrei ausgefüllt. Man erhält so eine selbst gegen sehr erhebliche innere Drucke widerstandsfähige Verbindung, die jederzeit unschwer entfernt und erneuert werden kann. Bei den späteren Versuchen erfolgte die Dichtung zwischen Glashahn und Quarzkolben durch einen Schliff, dessen beide Teile durch Spiralfedern zusammengepreßt wurden, so daß die Vorrichtung, einschließlich dem Temperiergefäß die in Fig. 2b (s. Tafel) skizzierte Gestalt erhielt.

Der Meßapparat war in dem „Raume für konstante Temperatur“ des Dresdener anorganischen Laboratoriums aufgestellt. In diesem durch starke Wände, doppelte Türen und Fenster besonders gegen Wärme isolierten Raume befindet sich ein großes, etwa 1 cbm fassendes Wasserreservoir, welches dazu dient, während eines längeren Zeitraumes

Kolben (ca. 50ccm) mit feuchtem Knallgas:

Am 10./1. 1908, vorm. 8 Uhr 48 Min. bis 9 Uhr:

	Abweichung vom Mittel
a) $q = 2459,2$	$\pm 0,0$
b) $q = 2458,9$	$- 0,3$
c) $q = 2459,5$	$+ 0,3$
Mittel: 2459,2	

Am 12./1. 1908 vorm. 10 Uhr 20 Min. bis 10 Uhr 36 Min.:

	Abweichung vom Mittel
d) $q = 2460,4$	$+ 0,2$
e) $q = 2460,0$	$- 0,2$
f) $q = 2460,1$	$- 0,1$
Mittel: 2460,2	

Nach neuem Leerpumpen des Meßrohrs:

	Abweichung vom Mittel
g) $q = 2459,3$	$- 0,1$
h) $q = 2459,6$	$+ 0,2$
Mittel: 2459,4	

Die angeführten Resultate wurden erhalten mit einem Kolben, der vorher belichtet war. Ursprünglich hatte das Volumen betragen, ausgedrückt in q:

	Abweichung vom Mittel
a <sub>1</sub> ) 2471,6	+ 0,1
b <sub>1</sub> ) 2471,6	+ 0,0
Mittel: 2471,6	

Setzt man dieses  $q = 100$ , so erhält man für  
Abw. v. Mittel Abw. v. Mittel i. cem

a)	99,50	— 0,01	— 0,01
b)	99,48	— 0,03	— 0,02
c)	99,51	+ 0,00	+ 0,00
d)	99,55	+ 0,04	+ 0,02
e)	99,53	+ 0,02	+ 0,01
f)	99,53	+ 0,02	+ 0,01
g)	99,50	— 0,01	— 0,01
h)	99,51	+ 0,00	+ 0,00

Mittel: 99,514

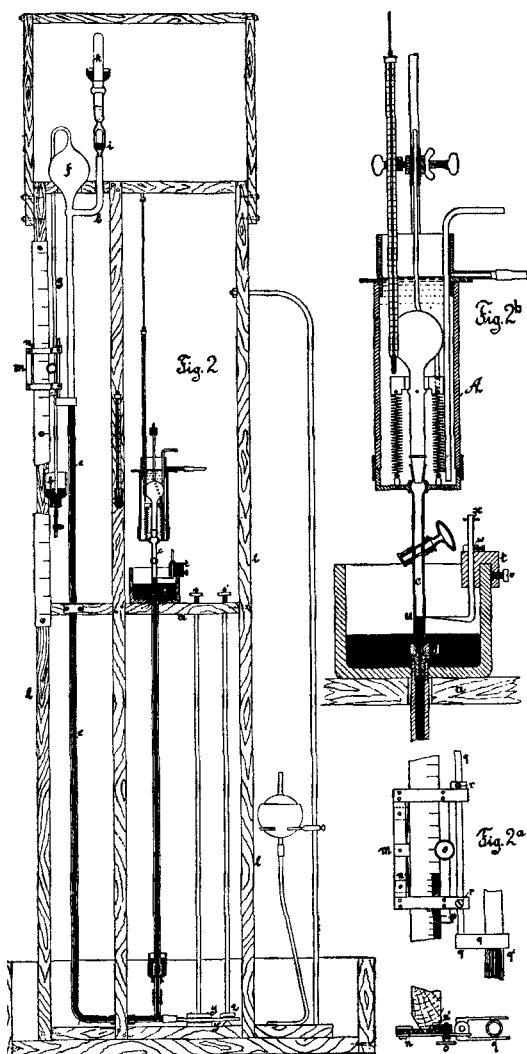


Fig. 2, 2a, 2b.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die größte Abweichung + 0,02 cem beträgt, wobei zu bedenken ist, daß die angegebenen Messungen zu den allerersten mit dem Apparat überhaupt vorgenommenen zählen, und daß bei diesen naturgemäß noch nicht so zuverlässige Resultate wie später nach einiger Übung zu erwarten waren.

## D. Reaktion mit Gasen.

### 1. Knallgas:

Der Einfluß des Sonnenlichtes auf die Reaktion:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  wurde von Baker<sup>3)</sup> untersucht. Er exponierte zwei Barometerrohren, an deren offenen Schenkeln die das Gasgemisch enthaltenden Gefäße angeschmolzen waren, während 4 Monaten (September bis Dezember) dem Sonnenlichte. In dem einen Gefäß stand das Knallgas über Phosphorpentoxyd, ein anderes war mit feuchtem Knallgas gefüllt. Nach der Belichtung zeigte das trockene Knallgas keine Volumveränderung, während das feuchte ein dreißigzwanzigstel, d. h. rund 4% seines Volumens verloren hatte.

Weigert<sup>4)</sup> konnte eine Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beobachten, wenn er das Gemisch vermengt mit ca. 24% Chlor durch ein Glasrohr leitete, welches durch eine Quecksilberbogenlampe bestrahlt wurde. Er oxydierte so 37 bis 44% des nach Vereinigung von Chlor und Wasserstoff noch zur Verfügung stehenden Wasserstoffs. Ohne Chlor fand keine merkliche Wasserbildung statt.

Das Knallgas zu meinen Versuchen war elektrolytisch aus verd. reiner Phosphorsäure gewonnen und wurde vor dem Einleiten durch Watte filtriert und gegebenen Falles vor der Filtration noch mit konz. Schwefelsäure getrocknet.

#### a. Versuche mit feuchtem Knallgas.

Wandungen des Kolbens mit wenig Wasser benetzt.

Nr. d. V.	Entfernung zwischen Kolben und Lampe	Temperatur d. Kühlwassers	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Belichtungszeit	Kontraktion %	Kontraktion pro Stde. %
117	4 cm	12°	118	4,5	1h 30m	0,49	0,33
118	4 „	12½°	119	4,5	3h 00m	0,81	0,27
119	1 „	13°	120	4,3	1h 35m	1,88	1,19
120	1 „	13°	119	4,3	3h 00m	3,58	1,19
121	1 „	nicht gekühlt	119	4,3	1h 30m	4,03	2,69

#### b. Versuche mit getrocknetem Knallgas.

##### aa. Schwefelsäuregetrocknetes Knallgas.

Knallgas zweimal mit Schwefelsäure getrocknet. Der Apparat enthielt nur eine Gummiverbindung, die unter Wasser lag. Der Kolben war vorher sorgfältig durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrom getrocknet worden.

Nr. d. V.	Entfernung zwischen Kolben und Lampe	Temperatur d. Kühlwassers	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Belichtungszeit	Kontraktion %	Kontraktion pro Stde. %
122	1 cm	15°	120	4,3	2h 00	2,60	1,30

##### bb. Phosphorpentoxydgetrocknetes Knallgas.

Wandung des Kölbchenhalses mit Phosphorpentoxyd bepudert. Das Knallgas war zweimal mit

<sup>3)</sup> J. chem. soc. **81**, 405 (1902).

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. (4) **24**, 253 (1907).

Schwefelsäure getrocknet. Die Belichtung erfolgte erst 18 Tage nach der Füllung, so daß zweifellos sehr vollkommene Trocknung des Gasgemisches erzielt war.

Nr. d. V.	Entfernung zwischen Kolben und Lampe	Temperatur d. Kühlwassers	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Belichtungszeit	Kontraktion %	Kontraktion pro Sids. %
123	1 cm	13°	120	4,3	2h 44m	4,00	1,46

zuerst durch das Rohr b aus. Als man nach etwa einstündigem Sieden annehmen konnte, das Wasser im Kolben sei luftfrei, wurde dieses Rohr durch Einschütten von Quecksilber verschlossen und die in den übrigen Apparaten vorhandene Luft durch Dampf verdrängt. Als dies erreicht war, wurde das mit Quecksilber gefüllte Eudiometerrohr e über die Öffnung f des Dampfeinleitungsrohres gesetzt und mit der Belichtung begonnen. Die relativ langen Glasröhren des Apparates bedingten eine ziemlich erhebliche Dampfkondensation. Zur Vermeidung der hierdurch hervorgerufenen Mißstände

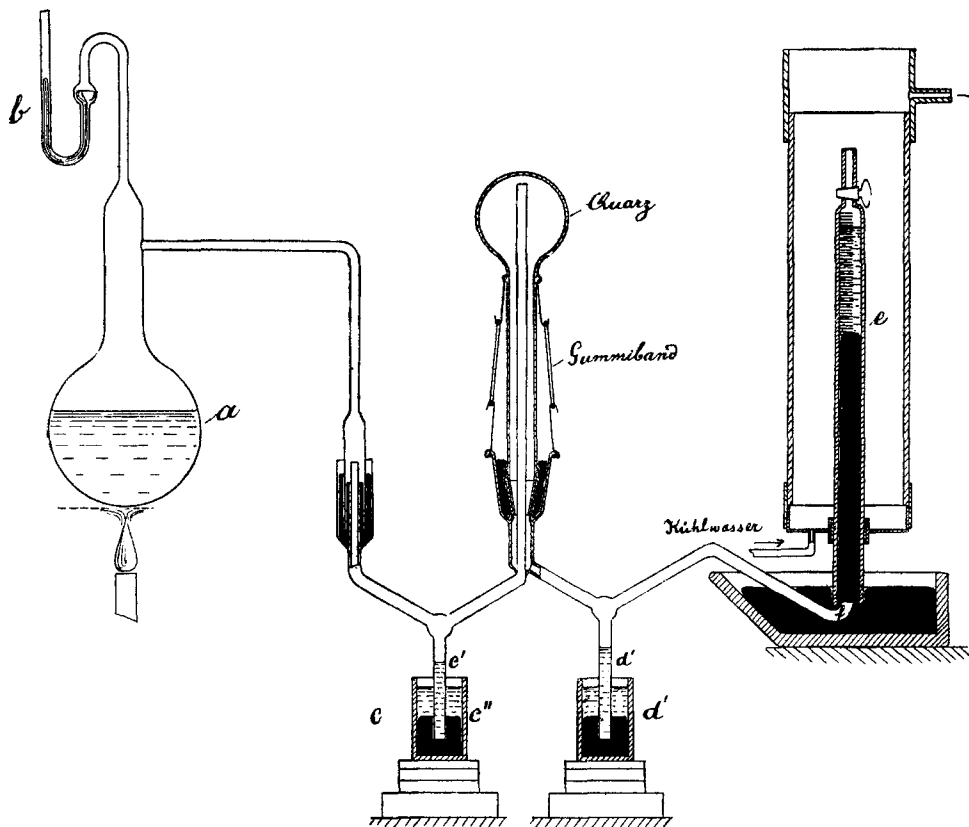


Fig. 3.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Vereinigung des Knallgases im ultravioletten Lichte nicht durch Trockenheit der Gase gehindert wird. Die Abwesenheit des Wassers scheint viel eher den Vorgang etwas zu beschleunigen. Dies Verhalten wäre sofort verständlich, wenn die Strahlung das Vermögen besäße, Wasserdampf in seine Komponenten zu spalten, da dann die Reaktion bei Abwesenheit eines Trockenmittels auf ein Gleichgewicht hinsteuern würde. Einige Ergebnisse schienen auf eine solche Zerlegung hinzuweisen; auf jeden Fall aber liegt das Gleichgewicht ziemlich weit nach der Seite des Wassers zu, wie insbesondere auch folgender Versuch (vgl. Fig. 3, oben) lehrt. Die Anordnung entspricht im wesentlichen einer früher bei der Bestimmung kleiner Luftmengen in Dampf benutzten<sup>5)</sup>.

Der in dem Gefäße a erzeugte Dampf strömte

waren die beiden Wasserabscheider c und d eingebaut worden. Durch Veränderung der Eintauchtiefe der Glasröhren c' und d' in das Quecksilber der Gefäße c'' und d'' konnte erreicht werden, daß wohl der in dem Apparate vorhandene Dampfüberdruck kompensiert wurde, nicht aber auch gleichzeitig der einer großen Wassersäule in c' oder d'. Infolgedessen tritt, bei richtiger Stellung des Gefäßes c'' und d'', wenn der Stand des Wassers in den Röhren eine bestimmte Höhe erreicht hat, dieses unter dem Quecksilber aus, ohne daß Dampf oder Gase entweichen können. Diese Wasserabscheider bringen noch den weiteren Vorteil, daß die Anordnung wesentlich empfindlicher wird, weil das heiße Wasser in den Abscheidern wenig, das kalte im Eudiometer natürlich viel mehr Gas absorbiert.

Bei einem mit dieser Anordnung ausgeführten zweistündigen Versuche (159) wurde in dem Eudiometerrohr ein minimales Gasbläschen (0,1 cem oder

<sup>5)</sup> Z. öff. Chem. 12, 185 (1906).

weniger) erhalten. Diese kleine Gasmenge kann recht wohl den letzten in der Apparatur zurückgebliebenen Luftresten entstammen. Aber auch wenn dies nicht der Fall, wenn die Gasspur Wasserstoff sein sollte, würde sich doch, auch unter Berücksichtigung der durch Absorption bedingten Verluste, die Menge des zerlegten Wasserdampfes auf weniger als  $\frac{1}{100\,000}$  des belichteten berechnen, so daß man aus dem Versuche schließen muß, daß unter den gegebenen Bedingungen Wasserdampf durch das Licht der Hochspannungs-Quarzquecksilberlampe nicht oder höchstens spurenweise zerlegt wird.

Um zu erkennen, ob das Gas trotz der unter Umständen recht zahlreichen Operationen, die mit derselben Gasfüllung vorgenommen waren, eine erhebliche Veränderung der Zusammensetzung erlitten habe, wurde dasselbe wiederholt nach Beendigung einer Versuchsreihe untersucht. Das Auffangen und Messen des Gases erfolgte hierbei über Wasser. Die Absorption geschah in einer Quecksilberpipette, die nur mit wenig mehr als der zureichenden Menge Reagens gefüllt war. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß auch bei den übrigen Gasanalysen die Absorptionen immer in derselben Weise über Quecksilber vorgenommen wurden.

Bei der Analyse des Gasrestes nach Versuch 121 wurden erhalten: 14,0 ccm Sauerstoff anstatt der berechneten Menge 14,17 ccm.

Die Analyse des Gasrestes nach Versuch 123 ergab:

14,2 ccm O<sub>2</sub> oder in %: 32,6% O<sub>2</sub>  
28,7 „ H<sub>2</sub> oder in %: 65,8% H<sub>2</sub>  
0,7 „ N<sub>2</sub> etc. in %: 1,6% N<sub>2</sub> etc.

Aus diesen Versuchen folgt also, daß sich Knallgas im ultravioletten Lichte ziemlich rasch vereinigt. Die Reaktion ist nicht an die Gegenwart von Wasser gebunden.

## 2. Kohlenoxydknallgas.

Das Kohlenoxyd war aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure hergestellt, nach sorgfältigem Waschen mit Kaliumoxydhydrat in einem ca. 30 l fassenden Gasometer aufgefangen und hier mit dem Sauerstoff (Bombensauerstoff Linde) gemischt worden. Die Analyse des erhaltenen Gemisches ergab:

32,4% O<sub>2</sub>  
64,5% CO  
3,1% N<sub>2</sub> etc.  
100,0%

### a. Feuchtes Knallgas.

Nr. d. V.	Entfernung zwischen Kolben und Lampe	Temperatur d. Kühlwassers	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Belichtungszeit	Kontraktion %	Kontraktion pro Stde. %
125	1 cm	14°	120	4,1	2h 30m	0,66	0,26
126	1 „	14°	120	4,1	5h 56m	0,65	0,11

Für Versuch 126 diente das Knallgas, das schon in Versuch 125 belichtet war.

Die stündliche Kontraktion ist beim zweiten Versuche erheblich geringer als beim ersten. Dies

ist schon deshalb nicht auffallend, weil ja das Gas durch den Gehalt an Kohlensäure immer undurchsichtiger wird.

Die Analyse des belichteten Gases ergab: 2,1 ccm entsprechend 4,28% Kohlensäure oder 4,2% CO<sub>2</sub> berechnet auf das Anfangsvolumen.

Aus der Kontraktion würde sich berechnen:  
2,6% CO<sub>2</sub>

Es wurde also zuviel gefunden 1,60% CO<sub>2</sub>  
entsprechend rund 0,8 ccm.

Nr. d. V.	Entfernung zwischen Kolben und Lampe	Temperatur d. Kühlwassers	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Belichtungszeit	Kontraktion %	Kontraktion pro Stde. %
135	1 cm	15°	120	4,2	4h 23m	1,00	0,23

Die Untersuchung des Gasrestes ergab:

1,2 ccm Kohlensäure oder 2,4% CO<sub>2</sub>  
15,4 „ Sauerstoff oder 30,9% O<sub>2</sub>  
30,8 „ Kohlenoxyd oder 61,8% CO  
2,4 „ Stickstoff usw. 4,8% N<sub>2</sub> usw.  
49,8 ccm 100,0%

Die Kontraktion würde einen Kohlensäuregehalt von 2% verlangen. Es wurden also gefunden 0,4% entsprechend 0,2 ccm CO<sub>2</sub> zuviel.

### b. Trockenes Kohlenoxydknallgas.

Das Kohlenoxydknallgas war vor dem Einleiten in das Kölbehen nochmals mit Kalilauge gewaschen und dann zweimal mit Schwefelsäure getrocknet worden. Der Hals des Kolbens war mit Phosphorpentoxyd bestäubt.

Nr. d. V.	Entfernung zwischen Kolben und Lampe	Temperatur d. Kühlwassers	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Belichtungszeit	Kontraktion %	Kontraktion pro Stde. %
136	1 cm	15°	120	4,2	4h 47m	0,77	0,16

Die Untersuchung des Gasrestes ergab:

0,6 ccm CO<sub>2</sub> entspr. 1,20% CO<sub>2</sub>  
Die Kontraktion fordert 1,54% CO<sub>2</sub>

folglich gefunden 0,34% CO<sub>2</sub> zu wenig,  
entsprechend 0,17 ccm CO<sub>2</sub>.

Dieser ein wenig zu niedrige Fund an Kohlensäure ist erklärlich, weil das Gas aus dem Kolben durch Wasser verdrängt und über Wasser gemessen wurde. Viel auffallender erscheint das bei den Versuchen 126 und 135 gefundene Kohlensäureplus. Dieser Befund würde erklärt sein, wenn neben der Verbrennung des Kohlenoxyds gleichzeitig ein Zerfall des Wassers stattfände, vgl. jedoch S. 2475. Die Versuche unter 2 lehren, daß auch Kohlenoxyd und Sauerstoff sich bei Belichtung vereinigen. Die prozentualen Mengen des Reaktionsproduktes sind kleiner als bei der Verbrennung des Knallgases. Die Geschwindigkeit der Reaktion vermindert sich bei längerer Belichtung, vermutlich infolge der Undurchsichtigkeit der gebildeten Kohlensäure.

### 3. Verhalten eines Gemisches von Chlorwasserstoff und Luft bei der Belichtung. (Deaconprozeß.)

Vers. 107. Die Salzsäure wurde aus sublimiertem Chlorammonium und Schwefelsäure entwickelt. Der Reaktionskolben war in einem Sandbade unter Durchleiten trockener Luft scharf getrocknet worden. Luft und Salzsäure gingen vor dem Mischen nochmals durch konz. Schwefelsäure. Um annähernd das theoretische Mischungsverhältnis zu erhalten, wurde die Zahl der Blasen so reguliert, daß auf 5 Blasen Luft etwa 4 Blasen Salzsäure kamen.

Nach der Belichtung (2h, Entfernung 17 mm von der Bogenlampe) ergab die Titration 2,4 mg Chlor.

Über die Beschleunigung des Deaconprozesses durch Licht hat auch Richardson<sup>6)</sup> Versuche angestellt. Dieser fand, daß das Licht nur wirke, wenn die Gase mit Feuchtigkeit gesättigt waren. Selbst partielle Trocknung verhinderte die Chlorbildung. Dies von dem meinigen abweichende Ergebnis ist nicht auffallend, da Richardson seine Versuche im Sonnenlichte mit in Glas eingeschlossenen Gasen anstellte und so einerseits eine Lichtquelle in Anwendung brachte, die an sich nur bis etwa 300  $\mu$  reicht, und die überdies noch zum Teil durch Glasabsorption abgeblendet wurde.

Aus dem Versuche unter 3 folgt, daß die Reaktion des Deaconprozesses auch bei getrockneten Gasen eintritt, wenn diese durch ultraviolettes Licht bestrahlt werden.

### 4. Verhalten von Methylalkoholdampf und Luft.

Der Kolben war mit Luft gefüllt und seine Wandungen mit reinem Methylalkohol benetzt. Die beobachtete Kontraktion betrug 2,3%.

Die unter 1 bis 4 mitgeteilten Gasreaktionen haben das Gemeinsame, daß bei ihnen Sauerstoff zugegen war; man könnte deshalb die Ergebnisse auch so interpretieren, daß durch die Gegenwart von Sauerstoff Ozonbildung ermöglicht worden sei, und daß das Ozon sekundär die Oxydationserscheinung verursacht habe. Dem steht gegenüber, daß z. B. Kohlenoxyd neben Ozon entsteht und bestehen bleibt, wenn man Kohlensäure der dunkeln elektrischen Entladung aussetzt\*).

<sup>6)</sup> J. chem. soc. **51**, 802 (1887).

\*) An dieser Stelle seien auch die Versuche von Chapman, Chladwick und Ramsbottom (J. chem. soc. **91**, 942 [1907]) erwähnt. Diese erhielten aus Kohlenoxydknallgas (mit überschüssigem Sauerstoff) außerordentlich ozonreiche Produkte. Die nach einer sechsständigen Versuchsdauer erhaltenen Endgemische hatten folgende prozentige Zusammensetzung:

O <sub>3</sub> : 22,9%	21,6%
CO <sub>2</sub> : 13,9%	11,3%
CO : 46,8%	46,5%
O <sub>2</sub> : 16,4%	20,6%
100,0%	100,0%

Bei der Exposition von trockener Kohlensäure bei Atmosphärendruck waren 2,6–3%, bei 36 mm Quecksilberdruck 46% der Kohlensäure unter teilweiser Ozonbildung zersetzt worden. Chap-

### 5. Ozonbildung.

Da bei der Ozonbildung die wirksamen Strahlen absorbiert werden müssen, so wird bei Vergrößerung der Entfernung zwischen Lichtquelle und Reaktionsgefäß die Ozonbildung nicht nur nach den bekannten photometrischen Gesetzen vermindert werden, sondern außerdem noch um den von der Absorption herrührenden Betrag. Die benutzte Anordnung läßt natürlich eine exakte Berechnung des Verhältnisses der Intensitäten bei verschiedenen Entfernungen nicht zu; da aber für die Schwächung des Lichtes durch Absorption die kürzesten Strecken zwischen Lichtquelle und Belichtungsgefäß besonders stark ins Gewicht fallen, während die von den Enden der Lampe auffallenden Strahlen durch den langen Luftweg viel stärker geschwächt werden, kann man immerhin schließen, daß die Menge des ceteris paribus in der Zeiteinheit gebildeten Ozons sehr rasch mit der Entfernung abnehmen müsse. Bei den Knallgasversuchen 117–120 vermehrt sich nun aber die Kontraktion fast genau nur auf das Vierfache, wenn der Zwischenraum zwischen Lampe und Quarzkolben im Verhältnis 4 : 1 vermindert wird.

Des weiteren wurden einige Versuche angestellt, um zu erkennen, wie groß die Ozonbildung unter ähnlichen Verhältnissen in Sauerstoff sei.

Es wurde von vornherein erwartet, daß nur dann, wenn die durchstrahlte Luftschicht ziemlich dünn sei, auf erhebliche Ozonbildung zu rechnen

man und seine Mitarbeiter verlegten das mit den zu untersuchenden Gasen gefüllte Quarzglasgefäß direkt in den Lichtbogen der Quecksilberlampe selbst. Die Lampe wurde von außen durch Wasser gekühlt. Damit die Temperatur in dem Reaktionsgefäß nicht zu hoch steige, ließen sie einer Arbeitsperiode von einer Sekunde immer eine Ruhepause von einer halben Minute folgen. Nach dieser war natürlich eine neue Entzündung der Bogenlampe erforderlich. Dies geschah durch einen Induktionsstrom, welcher einerseits in die Quecksilberkathode mündete und andererseits die Lampe und mithin auch das Reaktionsgefäß in einer Spirale umschloß. Dieser Induktionsstrom blieb während der gesamten Belichtungsdauer geschlossen und wurde gleichzeitig mit dem Hauptstrom der Lampe geöffnet. Der Reaktionskolben war mithin nicht allein von dem an sich pulsierenden Strome der Quecksilberlampe, sondern auch von dem intermittierenden relativ hochgespannten Zündungsstrome während der ganzen eigentlichen Belichtungszeit umströmt. Es scheint deshalb nicht ausgeschlossen, daß wir es bei den Versuchen von Chapman, Chladwick und Ramsbottom nicht allein mit der Wirkung des ultravioletten Lichtes zu tun haben, sondern daß bei diesen Versuchen die Gase gleichzeitig sog. „dunklen elektrischen Entladungen“ ausgesetzt waren.

Die Zerlegung des Kohlendioxyds durch elektrische Funken ist ja seit den Beobachtungen von Laudriani und van Marum wiederholt studiert worden, u. a. von A. W. Hofmann und Buff (Liebigs Ann. **113**, [NR. 37] 141 [1860]), und Dixon (J. chem. soc. **47**, 571 [1885]). Daß sich Kohlensäure auch ohne elektrische Funkenentladung in Kohlenoxyd und ozonhaltigen Sauerstoff zerlegt, wurde, wie mir Herr Geheimrat Hempel mitteilte, von diesem gelegentlich seiner Versuche mit der Hochdruckinfluenzmaschine (Ann. d. Phys. [4] **25**, 487) beobachtet.

sein werde. Wegen der großen Lampennähe mußte natürlich auf gute Kühlung Bedacht genommen werden. Ferner war es nötig, die Strahlung von dem vorgelegten Jodkalium abzuhalten, da dieses, wie ein Versuch lehrte, im Lichte durch Sauerstoff oxydiert wird. Selbstverständlich mußte auch von dem gebildeten Ozon auf seinem Wege bis zum Jodkalium jede Spur von organischer Substanz fern gehalten werden. Zur Erfüllung dieser

kolben lief dauernd ein Wasserstrahl. Die schwarzen Perlen hatten den Zweck, zu vermeiden, daß reflektiertes Licht zu der Jodkaliumlösung gelange.

Vorversuch (Nr. 145). (Ohne Perlen.) Kolben während der ersten halben Stunde in etwa 1,5 bis 2 cm Entfernung. Als keine Veränderung bemerkt werden konnte, wurde er für die zweite halbe Stunde auf 5,5 mm genähert. Dann wurde der Versuch beendet. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gab Stärkelösung keine Spur einer Bläung.

Zweiter Versuch (146), 7 Stunden. Im Quarzkolben Glasperlen, noch nicht durch Schwärzung des Quarzkolbens geschützt. Entfernung: 6 mm. Durchgeleitete Gasmenge ca. 8 l. Die nach dem Ansäuern und Stärkezusatz entstehende Bläung verschwand bei dem ersten Tropfen Thio-sulfat. Ozon < 0,06 mg.

Dritter Versuch: Entfernung 3 mm. Versuchsdauer  $7\frac{1}{4}$  Stunde. Im Quarzkolben Perlen, durch Schwärzung vor der Strahlung geschützt. Titration: 0,18 mg Ozon.

Dieser Befund im Verein mit den weiter oben mitgeteilten Beobachtungen scheint nicht darauf hinzuweisen, daß es sich bei der Knallgasvereinigung, die auch bei 40 mm Luftschicht noch recht merklich war, ausschließlich oder hauptsächlich um eine Ozonwirkung handle.

Gegen die Annahme der primären Ozonbildung sprechen weiter die Versuche von Ira Remsen und M. S. Southworth<sup>7)</sup>, welche fanden, daß Kohlenoxyd gegen (schwach) ozonisierte Luft auch dann noch beständig sei, wenn das Gasgemisch von durch Glas filtriertem Sonnenlicht bestrahlt werde..

Anders liegen natürlich die Dinge, wenn man die Frage erörtert, ob nicht Ozon im Augenblick des Entstehens oder des Zerfalls Kohlensäurebildung hervorrufen könne. Leeds<sup>8)</sup> und Baumann<sup>9)</sup> haben gefunden, daß ein Kohlenoxydluftgemisch beim Überleiten über feuchten Phosphor Kohlensäure entstehen lasse. Dieser Angabe ist zwar anfänglich von

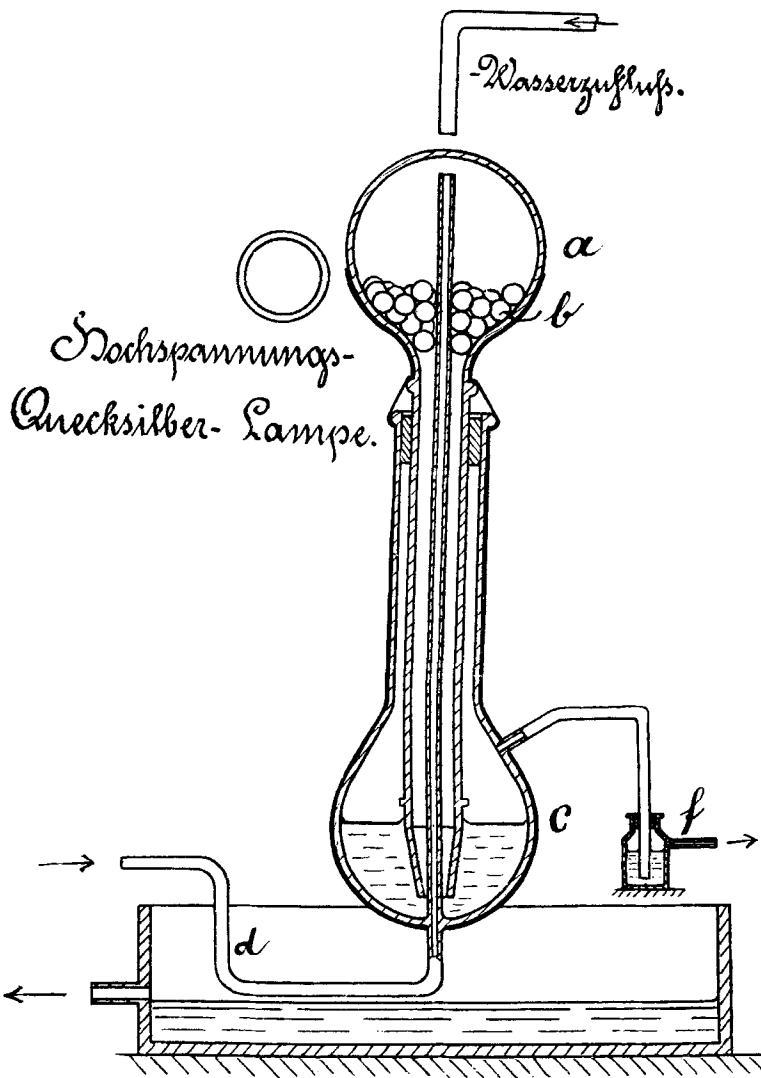


Fig. 4.

Bedingungen diente die in Fig. 4 wiedergegebene Anordnung:

Der Reaktionskolben a war zum Teil mit schwarzen Glasperlen b gefüllt. Der Quarzkolben war an seinem Unterteil schwarz lackiert und mit Stanniol belegt, um die Strahlung von den Perlen fernzuhalten. Der Stanniolbelag war zur Vermeidung ev. Ladungen geerdet. Einen ebensolchen Belag trug auch das ganze Gefäß c. Der mit Kaliumoxydhydrat gewaschene Bombensauerstoff trat durch d ein, gelangte durch e in das Reaktionsgefäß, ging durch die Perlen und durch die Jodkaliumlösung und verließ den Apparat durch das kleine Waschfläschchen f. Über den Quarz-

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 8, 1414 (1875).

<sup>8)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1, 232 Chem. News 48, 25 (1883).

<sup>9)</sup> Z. physiol. Chem. 5, 250. Berl. Berichte 16, 2146 (1883).

Ira Remsen und E. H. Keiser<sup>10)</sup> widersprochen worden, aber von Wm. App. Jones<sup>11)</sup> sind die Baumannschen Ergebnisse bestätigt worden. Da die Baumannschen mit Barythydrat erhaltenen Niederschläge phosphorhaltig waren, schaltete Jones zwischen Phosphor und Barythydrat drei Waschflaschen mit Wasser. Die Oxydation des Kohlenoxyds bei Gegenwart von feuchtem Phosphor kann natürlich so gedeutet werden, daß die Oxydation im Augenblicke des Entstehens des Ozons erfolge, mit mindestens derselben Wahrscheinlichkeit kann man aber auch annehmen, daß es sich um viel kompliziertere Vorgänge handelt.

Des weiteren hat aber Jones gefunden, daß hochprozentiges Ozon direkt Kohlendioxyd aus Monoxyd bilde, während bezüglich des verd. Ozons die negativen Ergebnisse von Remsen bestätigt wurden. Hierbei stellte sich heraus, daß die Oxydation mit steigender Temperatur sehr erheblich zunahm, so daß ein Ozon bestimmter Konzentration, welches bei gewöhnlicher Temperatur indifferent war, bei höherer Temperatur merklich oxydierte. Eine ähnliche Steigerung der Ozonwirkung beobachteten auch W. Manchot und W. Kampschulte<sup>12)</sup>, als sie (anscheinend ohne Kenntnis meiner Notiz<sup>13)</sup> über diesen Gegenstand) Versuche über die Einwirkung des Ozons auf Silber und Quecksilber anstellten. Da die Neigung des Ozons zum Zerfall mit steigender Temperatur wächst, so könnten auch andere die Zerlegung des Ozons begünstigende Einflüsse die Reaktionsfähigkeit dieses Körpers erhöhen.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß das Licht der Quecksilberdampflampen neben ozonerzeugenden Strahlen auch ozonzerstörende enthält, und daß diese vielleicht weniger von der Luft absorbiert werden als jene; man muß deshalb immerhin damit rechnen, daß die Entstehung und Vernichtung des Ozons durch verschieden lange Wellen derselben Strahlungsquelle bei den mitgeteilten Versuchen eine Rolle spielt. Eine völlig zureichende Erklärung der bei den Knallgasversuchen Nr. 117 und 118 (S. 2474) beobachteten Fernwirkung vermag ich aber auch hierin nicht zu finden.

An dieser Stelle seien auch die Versuche von Bordier und Nogier<sup>14)</sup> über die Ursache des durch die Strahlung der Quecksilberdampflampe hervorgerufenen Geruches erwähnt. Bordier und Nogier leiteten die bestrahlte Luft durch Waschflaschen mit reinem, oder alkalischem Wasser. Sie konnten auch bei zweistündigem Durchleiten kein Ozon nachweisen. Der Geruch verschwand auch nicht, als sie die Luft durch Stickstoff oder Kohlensäure ersetzten, wohl aber, wenn der Gasstrom ein geerdetes Metallrohr durchlief.

Die einwandfreie Nachprüfung der Bordier-Nogierschen Versuche wird erschwert durch die große Reaktionsfähigkeit des Ozons, die insbesondere bei der Wahl des Materials für das zu erdende Rohr in Frage kommt. Bei meinen Versuchen wurde ein rechtwinklig gebogenes Platinrohr benutzt,

welches durch lange Sieglackstützen isoliert war. Mit Hilfe eines spitz ausgezogenen, ebenfalls isolierten Glasrohres wurde mit Kalilauge gewaschener Bombensauerstoff in das eine dicht über der Lampe liegende Ende des Platinrohres injektorartig eingeblasen. Durch Veränderung der Lage dieser Düse zum Platinrohr und der Stärke des Sauerstoffstromes gelang es, den Ozongehalt des austretenden Gasstromes nahe an die Schwelle der Wahrnehmbarkeit herabzudrücken. Zur Schätzung der Ozonmenge wurde sowohl der Geruch als auch die Reaktion gegen Jodkalium und gegen Tetramethyl-p, p'-diamidodiphenylmethan herangezogen. Mit keinem dieser Hilfsmittel war ein Unterschied in der Stärke der Ozonbildung nachzuweisen, wenn das Rohr abwechselnd isoliert und geerdet wurde, so daß die Bordier-Nogierschen Versuche, und insbesondere die daraus abgeleitete Ansicht, daß der charakteristische Geruch nicht von Ozon, sondern von der Einwirkung elektrischer Ladungen auf die Geruchsorgane herrühre, keine experimentelle Bestätigung finden. Der erwähnten Ansicht ist inzwischen auch von F. Fischer<sup>15)</sup> unter Hinweis auf seine älteren Arbeiten über Ozonbildung<sup>16)</sup> widersprochen worden.

#### 6. Verhalten von Acetylen und Äthylen bei Gegenwart von Wasserstoff.

Sabatier und Senderens<sup>17)</sup> haben die Synthese des Äthans aus Äthylen und Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator gezeigt. Es war zu erwarten, daß sich die Reaktion auch ohne Katalysator im ultravioletten Lichte durchführen lasse. Äthylen (aus Alkohol, mit Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen) und Wasserstoff (aus einer Hemplschen Pipette) wurden äquivalent gemischt, nach der Mischung über Quecksilber durch wenig Pyrogalllösung von Sauerstoffspuren befreit und unter Quecksilber in einen Quarzkolben gedrückt. Bei der Belichtung (Vers. 176) zeigte sich die erwartete Kontraktion aber in so geringem Maße (nach 6h ca. 1%), daß nur bei sehr langer Belichtung die Bildung von zum exakten Nachweis genügenden Äthanmengen zu erwarten war.

Es lag nahe die analoge Synthese mit dem reaktionsfähigen Acetylen durchzuführen. Es stellte sich jedoch heraus (Vers. 160), daß Acetylen (aus Carbid) für sich merkliche Kontraktion zeigte unter Bildung eines weißen Niederschlags auf den Quarzwandungen. Die Untersuchung dieses Niederschlags steht noch aus.

#### E. Andere Reaktionen.

#### 7. Verhalten von Bromwasserstoff.

Nach dem positiven Ergebnis der Belichtung des Chlorwasserstoffluftgemisches erübrigten sich analoge Versuche mit Bromwasserstoff-Luft, da die Oxydation des Bromwasserstoffs — ebenso wie die des Jodwasserstoffs — vorauszusehen war. Wegen der Oxydation des Jodkaliums s. oben. Dagegen

<sup>10)</sup> Berl. Berichte **17**, 83 (1884).

<sup>11)</sup> Am. Chem. J. **30**, 40 (1903).

<sup>12)</sup> Berl. Berichte **40**, 2891 (1907).

<sup>13)</sup> Z. f. öff. Chem. 1906, 11.

<sup>14)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **147**, 340.

<sup>15)</sup> Berl. Berichte **42**, 2228 (1909).

<sup>16)</sup> Berl. Berichte **38**, 2633 (1905); **39**, 940 (1906).

<sup>17)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **124**, 1358.



erschien es interessant, das Verhalten des Bromwasserstoffs allein gegenüber der ultravioletten Strahlung zu untersuchen.

Hierbei ergab sich, daß (V. 130) verd. Bromwasserstoffsäure, solange die Möglichkeit von Luftzutritt besteht, rasch gebräunt wird, daß aber, wenn man den Versuchskolben mit etwa 3%igem Bromwasserstoff durch Wasserstoffdurchleitung von Sauerstoff befreit und dann den Kolben unter Vorlegung glühenden Kupfers evakuiert, eine Zerlegung des Bromwasserstoffs nicht oder höchstens spurenweise eintritt.

#### 8. Verhalten von Wasserstoffsuperoxyd und Wasser + Sauerstoff.

Bei der Überlegenheit, die die Hochspannungs-Quarzquecksilberbogenlampe in bezug auf den Reichtum an ultravioletter Strahlung gegenüber anderen Lichtquellen bietet, erschien es interessant, zu untersuchen, welche Erscheinung unter dem Einflusse dieses Lichtes bei der Bildung und Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds eintreten würde. Schon aus den Arbeiten Schönbeins<sup>18)</sup> ist bekannt, daß unter sehr verschiedenartigen Bedingungen die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds auftreten. Über die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds unter dem Einfluß des Lichtes hat dann Richardson<sup>19)</sup> Versuche angestellt. Er fand, daß frischer Urin nach der Belichtung durch Sonnenlicht die Titansäurereaktion gab, und zwar ammoniakalisch gemachter in stärkerem, angesäuert in geringerem Maße als normaler. Als Dieudonné<sup>20)</sup> „Leitungswasser“ belichtete, erhielt er eine schwache Reaktion mit Chromsäure und Äther. Stärker war die Reaktion, als er den Äther vor der Exposition zu dem Wasser setzte. Ebenso hat er dieselbe Reaktion auf Agarplatten — wie solche für bakteriologische Versuche dienen — nach der Belichtung erhalten. Gelegentlich der eingangs erwähnten Untersuchung von Wolf und mir sind sehr viele Versuche in dieser Richtung angestellt worden, ohne daß es jemals gelang, Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen<sup>21)</sup>.

Die dort beschriebene Versuchsanordnung bedingte einen ziemlich großen Abstand zwischen Lampe und Gefäß. Es wurden deshalb die Versuche unter Weglassung der Kühlung bei einem Abstand von 1 cm zwischen Lampe und Reaktionsgefäß wiederholt. Während der Belichtung durch die Niederspannungslampe wurde mit Schwefelsäure und Kalilauge gewaschene Luft durch den Kolben geleitet, dem zu diesem Zwecke ein mit Ab- und Zuleitung versehenes Glasstück mittels Gummischlauch aufgesetzt war.

Nach halbstündiger Belichtung zeigte das Wasser des Kolbens sehr deutlich die Schönbeinsche Reaktion, während diese mit dem vorgelegten Wasser nicht erhalten werden konnte. Die Wiederholung des Versuches mit zweistündiger Belichtung gab dasselbe Resultat. Das Ergebnis dieser Versuche steht im Widerspruch mit den erwähnten zahlreichen älteren. Es lag nahe, zu vermuten,

daß die größere Intensität des Lichtes verbunden mit der Erwärmung des exponierten Wassers die Ursache des abweichenden Resultates sei. Es wurden deshalb die Versuche unter Anwendung der Hochspannungsquecksilberlampe wiederholt. Die Gummischlauchverbindungen wurden weggelassen und der Kolben in dem einen Falle durch einen Schliff, in dem anderen Falle durch ein übergestülptes Reagenrohr verschlossen. Bei einem Versuche wurde gekühlt, bei dem anderen nicht. In beiden Fällen konnte die Reaktion nach Schönbein nicht erhalten werden. Es ergibt sich also das Resultat, daß die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser und Sauerstoff sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, und daß sie nur unter ganz bestimmten Umständen eintritt. Es sei hierbei daran erinnert, daß es sich höchstens um sehr geringe Spuren, die noch unter  $\frac{1}{1\,000\,000}$  liegen, handelt, so daß schon Verunreinigungen, die sich sonst jeder analytischen Prüfung entziehen, eine Rolle spielen können, selbst dann, wenn man nicht an katalytische Vorgänge denkt.

Daß die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Licht beschleunigt wird, ist bekannt, so fand z. B. d'Arcy<sup>22)</sup>, daß die „Zersetzung im Lichte deutlich stärker sei, als im Dunkeln.“

Im stark ultraviolethaltigen Lichte ist die Zersetzung eine sehr rasche. Auch unter Kühlung treten in der Flüssigkeit sehr bald Gasbläschen auf. Der Gehalt einer ca. 0,3%igen Lösung (bereitet aus 30%igem Wasserstoffsuperoxyd Merck) war nach  $2\frac{1}{2}$  stündiger Belichtung so weit gesunken, daß er sich nicht mehr tritimetrisch ermitteln ließ, also unter 0,0017% lag, während in der Kontrolllösung 0,306% gefunden wurden. Die mit Schönbeins Reagens in der belichteten Lösung erhaltene Bläuung entsprach etwa einer Verdünnung von 1 : 2 000 000.

Hiernach tritt die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd infolge von Belichtung nur unter besonderen Umständen auf. Der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds wird hingegen durch ultraviolettes Licht sehr beschleunigt.

#### 9. Verhalten von Kaliumpercarbonat.

Da das Kaliumpercarbonat in wässriger Lösung sich ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd verhält, so war auch ein entsprechendes Verhalten bei der Belichtung zu erwarten. Zu den Versuchen diente käufliches Percarbonat (von Kahlbaum). Der mit einer 10%igen Percarbonatlösung beschickte Kolben (V. 133) war mit einem engen Glasrohr verbunden, das unter Wasser tauchte. Als Maß der Zersetzung diente die Zahl der Blasen, die in einer Minute durch das Wasser gingen. Die Ergebnisse sind aus nachstehender Kurve (Fig. 5) zu ersehen.

Aus dem Verlauf dieser Kurve geht hervor, daß die Zerlegung des Kaliumpercarbonats durch das Licht erheblich beschleunigt wird.

#### 10. Verhalten von Ammoniumpersulfat.

Die Untersuchung dieses Salzes erschien interessant, weil sich Persulfat analytisch (z. B. gegen Permanganat) ganz anders verhält als Wasserstoff-

<sup>18)</sup> Vgl. u. a. J. prakt. Chem. **29**, 285 (1860)

<sup>19)</sup> J. chem. soc. **63**, 1109 (1893).

<sup>20)</sup> Mitteil. d. Kaiserl. Gesundheitsamts **9**, 537.

<sup>21)</sup> Ar. d. Hygiene **57**, 29 (1905); **60**, 29 (1906).

<sup>22)</sup> Phil. Mag. [6] **3**, 42 (1902).

superoxyd und Percarbonat. Da die Handelsprodukte häufig mit nicht unerheblichen Mengen Blei verunreinigt sind, konnte dieses Salz nicht für die Versuche dienen. Herr Geheimrat Förster war so liebenswürdig, mir ein besonders reines Präparat, das noch in einer Kältelösung umkrystallisiert war, zur Verfügung zu stellen. Dieses erwies sich bleifrei. Die Gehaltbestimmung der Lösungen geschah mit Permanganat nach Zusatz überschüssigen Ferrosulfats.

Vers. 138. Belichtungszeit 3h unter Kühlung.

Der Permanganatverbrauch der unbelichteten Lösung betrug 8,36 ccm 0,0954  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  pro 1 ccm, die Differenz zwischen belichteter und unbelichteter Lösung = 2,25 ccm  $\approx$  0,0257  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  pro 1 ccm.

Es sind also 27% des vorhandenen Persulfats zerlegt worden.

### 11. Verhalten von Nitrat.

Wie schon zu Eingang dieser Arbeit erwähnt wurde, bilden sich aus verd. Nitratlösungen bei der Belichtung Spuren von Nitrit. Es war zu erwarten, daß bei intensiverer Belichtung konzentrierterer Lö-

mied. Dies Verfahren gibt, wie nachstehende Versuchsreihe lehrt, recht befriedigende Resultate:

Nr. d. V.	Angewandte Menge Nitritlösung	Entspr. der Titrat. nach Lunges Methode	Gefunden:	Differenz:
	ccm	mg $\text{N}_2\text{O}_3$	mg	mg
65 a	10	22,52	22,72	+0,18
65 b	5	11,26	11,44	+0,18
65 c	2	4,50	4,56	+0,06
65 d	2*)	4,50	4,60	+0,10
65 e	1	2,25	2,22	-0,03
65 f	1,5	1,13	1,03	-0,10

Die Lösung reagierte auch nach der Belichtung gegen ganz besonders empfindliches Lackmuspapier neutral.

Es blieb nun noch die Frage zu erörtern, in welcher Weise die Zerlegung des Nitrats erfolge. Verläuft die Reaktion nach der Gleichung



so muß sich der freiwerdende Sauerstoff nachweisen lassen. Zu diesem Zwecke wurde ganz analog wie bei dem Versuche 130 (S. 2480) verfahren. Das evakuierte Gefäß wurde möglichst dicht an die Lampe gebracht und während der Belichtung gekühlt.

Vers. 132. Belichtungsdauer 1h 3m; 20m 25—120 V.; 43m 120 V. 4,3A. Temp. d. Kühlwassers 15,5°.

Bald nach Beginn der Belichtung Aufperlen von Gasblasen. Nach der Belichtung: 5,5 ccm Gas in dem Kolben.

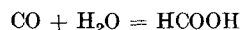
Analyse: Mit Kalilauge absorbierbar: 0,0 ccm  
mit Pyrogallol absorbierbar: 3,5 ccm  
Gasrest (brennbar): . . . 2,0 ccm  
5,5 ccm

Der Sauerstoffgehalt betrug mithin rund 64%, Der Gasrest war wohl im wesentlichen Wasserstoff. der durch das Evakuieren nicht vollständig entfernt worden war.

Diese Versuche beweisen, daß Kaliumnitrat unter der Belichtung in Nitrit und Sauerstoff zerfällt.

### 12. Bildung und Zerlegung von Ameisensäure.

Zuerst sollte untersucht werden, ob sich unter dem Einfluß des Lichtes nach der Gleichung



Ameisensäure bilde. Die hierfür dienende Versuchsanordnung ist in Fig. 6 schematisch wiedergegeben. Aus dem Gasometer A trat das Kohlenoxyd (aus Ameisensäure u. konz. Schwefelsäure, mit Kalilauge gewaschen) wieder in zwei kleine Kalihydratwaschflaschen b' b''. Das Wasser in dem erwärmten kleinen Kolben c diente zum Sättigen des Gases mit Wasserdampf. Das Peligotrohr f enthielt bei dem ersten Versuch titrierte Lauge, später Wasser. Die Ermittlung der etwa gebildeten Ameisensäure geschah auf alkalimetrischem und zum Teil auf oxy-

\*) Bei Versuch 65d waren dem Nitrit 20 ccm n. $\text{KNO}_3$  zugesetzt worden.

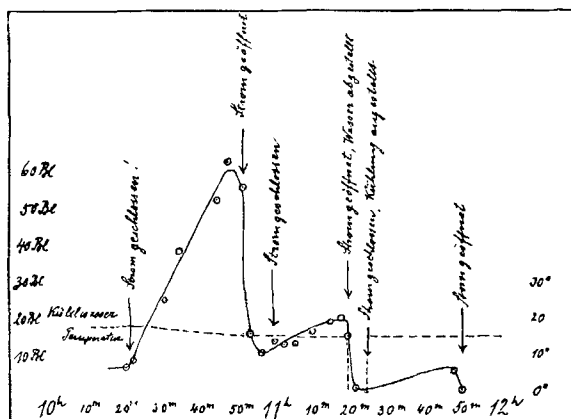


Fig. 5.

sungen größere Mengen von salpetrigsaurem Salz entstehen würden.

Für die Versuche diente perchloratfreies Kaliumnitrat von Kahlbaum in  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung. Die Entfernung zwischen Lichtquelle und Reaktionskolben wurde so gewählt, daß die Salpeterlösung nicht zum Sieden kam.

Vers. 110. Belichtungsdauer 2h 50m. Klemmspannung 100—120 Volt. Die Titration mit Permanganat ergab 24 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  pro 100 ccm, d. h., es sind 6,3% des vorhandenen Nitrats in Nitrit verwandelt. — Bei dieser Bestimmung handelte es sich um die Ermittlung relativ kleiner Mengen salpetriger Säure neben großen Mengen von Salpetersäure. Die Methode von Lunge war nicht gut anwendbar, weil man bei dieser bezüglich der verfügbaren Nitritmenge bis zu einem gewissen Grade nicht beschränkt sein darf. Es wurde deshalb die Methode von Feldhaus-Kubel in der Weise modifiziert, daß man das Ferrosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzte und so eine etwaige störende Oxydation des Desoxydators auch beim Arbeiten in relativ großen Nitratkonzentrationen von vornherein ver-



ausgeschlossen ist. Weitere Einzelheiten der Versuchsanordnung sind aus der schematisch gehaltenen Skizze zu ersehen. Es sei nur noch bemerkt, daß die Gummiverbindung *h* zum Schutze gegen die intensive Strahlung mit Stanniol belegt war.

Von dem entwickelten Gase wurden zwei Proben entnommen. Die erste ist naturgemäß etwas stärker mit Luft verunreinigt als die zweite. Gasanalytische Untersuchungen:

I	II	I	II	I	II
ccm	ccm	%	%	umgerechnet auf O <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> freies Gas	
CO <sub>2</sub> : 51,3	89,5	85,5 <sub>0</sub>	86,0 <sub>1</sub>	91,4 <sub>4</sub>	87,7 <sub>5</sub>
O <sub>2</sub> : 0,4	0,0	0,6 <sub>7</sub>	—	—	—
CO : 4,1	2,6	6,8 <sub>3</sub>	7,5 <sub>8</sub>	7,3 <sub>0</sub>	7,7 <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> : 0,4	1,2 <sub>7</sub>	0,6 <sub>7</sub>	3,7 <sub>0</sub>	0,7 <sub>2</sub>	3,7 <sub>7</sub>
CH <sub>4</sub> : 0,3	0,2 <sub>6</sub>	0,5 <sub>0</sub>	0,7 <sub>3</sub>	0,5 <sub>3</sub>	0,7 <sub>4</sub>
N <sub>2</sub> : 3,5	0,6 <sub>8</sub>	5,8 <sub>3</sub>	1,9 <sub>8</sub>	—	—
		100,0 <sub>0</sub>	100,0 <sub>0</sub>	99,9 <sub>9</sub>	99,9 <sub>9</sub>

Der Berechnung wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß der nach Absorption von Kohlensäure-Sauerstoff und Kohlenoxyd verbleibende Gasrest Methan, Wasserstoff und Stickstoff sei. Würde man annehmen, daß noch ein viertes Gas vorliege, so würde eine Berechnung nicht möglich sein, weil dann die zwei Gleichungen nicht zur Berechnung der drei Unbekannten genügen. Die Entstehung von Methan scheint übrigens unter den gegebenen Verhältnissen einige Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Die Titration der Ameisensäure ergab im Mittel vor der Belichtung 1 ccm verbr. 16,12  $\frac{1}{4}$ -n. Lauge, nach der Belichtung 14,97  $\frac{1}{4}$ -n. Lauge.

Der Alkaliverbrauch ist also um 7,1% gesunken.

Beim Verdampfen hinterließ die belichtete Säure einen hellgelben, stark hygroskopischen, gegen Lackmus (auch bei wiederholtem Eindampfen) sauer reagierenden Rückstand von zuerst nicht auffallendem, dann etwas bitterem Geschmack. Chlorcalcium gab auch nach Chlorammonium- und Ammoniakzusatz keinen Niederschlag. Der Rückstand löste sich im Wasser zum größten Teile, in sehr verd. Alkohol vollständig und wurde auch durch mehr Alkohol nicht gefällt. Sein Gewicht betrug 0,198% der Lösung, während die unbelichtete Säure 0,009% Rückstand hinterließ. Weitere Untersuchungen des Reaktionsproduktes wurden wegen der geringen Menge nicht vorgenommen. Die mitgeteilten Prüfungen des Rückstandes zeigen ebenso wie der gasanalytische Befund, daß die Ameisensäure bei der Belichtung sehr tief eingreifende Umwandlungen erfährt, die eine gewisse Erklärung bieten dürften für die mannigfachen Vorgänge, die sich unter dem Einflusse des Lichtes in der lebenden Pflanze abspielen. Es ist durch diese Versuche gezeigt worden, daß auch, ohne daß die Pflanze in Frage kommt, aus so einfachen Verbindungen wie die Ameisensäure, durch Einwirkung von Strahlen, die wir als „Licht“ bezeichnen, zweifellos hochkomplizierte Körper entstehen.

### 13. Verhalten von oxalsaurem Ammonium.

Das Verhalten des Oxalates zeigte Ähnlichkeit mit dem der Ameisensäure. Die entwickelten Gas-

mengen waren geringer und bestanden, soweit sich aus der raschen Absorption des Wassers schließen ließ, zum erheblichen Teil aus Kohlensäure.

### 14. Verhalten von komplizierten organischen Stoffen.

Da frühere Untersuchungen<sup>24)</sup> in Übereinstimmung mit den von anderen erhaltenen Ergebnissen gezeigt hatten, daß unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes Mikroorganismen auch bei Zimmertemperatur sehr rasch absterben, so erschien es interessant, einige Versuche über das Verhalten von Eiweißkörpern anzustellen. Eine Lösung von 0,1% Pepton (1,6% Kochsalzzusatz) zeigte bei der Exposition bald intensive Gelbfär-

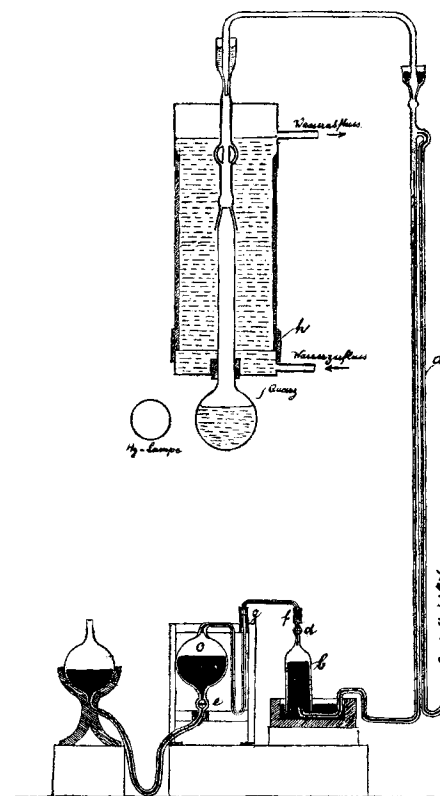


Fig. 7.

bung und nach Beendigung der Belichtung Geruch nach verbranntem Eiweiß. Ganz ähnlich verhielt sich eine etwa zehnfach verdünnte und filtrierte Lösung von Hühnereiweiß. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß auch hier sehr tief eingreifende Zersetzungen eintreten, die schon allein genügen würden, die rasche Abtötung der Bakterien zu erklären.

Gelegentlich seiner im hiesigen hygienischen Institut ausgeführten Untersuchung über den Staubgehalt der Dresdener Stadtluft hat W. Friese<sup>25)</sup> gefunden, daß die zur Filtration des Staubes dienenden Filterscheiben unter Umständen

<sup>24)</sup> l. c.

<sup>25)</sup> Friese, Beiträge zur Kenntnis des Staubes in der Stadtluft. Inaug.-Diss. 1908, 25.

kleine Gewichtsabnahmen zeigten. Es erschien deshalb interessant, das Verhalten von Fließpapier im ultravioletten Lichte zu untersuchen, obwohl von vornherein feststand, daß natürlich eine Übertragung der Ergebnisse auf das viel langwelligere Tageslicht nicht ohne weiteres angängig ist. Es wurden (V. 164) Fließpapierscheiben (7 cm) (Munktel Nr. 0), von denen seitlich zwei Segmente von etwa 1,5 cm Scheitelhöhe abgeschnitten waren, vor und nach der Belichtung unter Beobachtung aller Kautelen getrocknet und gewogen. Eine ca. dreistündige Belichtung in ca. 10 cm verursachte eine Gewichtsabnahme von 0,8 mg, während das im Dunkeln gehaltene Kontrollfilter 0,1 mg zugenommen hatte. Die Differenz von 0,1 mg erscheint bedeutungslos, weil solche Differenzen schon durch den durch Temperatur und Druck veränderten Luftauftrieb des Glasvolumens des Filterröhrchens verursacht werden können.

### 15. Die Oxydation von Schwefel bei Gegenwart von Wasser.

Das Studium dieser Reaktion schien insofern interessant, als zu erhoffen war, daß hierdurch die Verwendung des Schwefels zur Schädlingsbekämpfung an Pflanzen eine wissenschaftliche Begründung erhalte. Die Oxydation von in Wasser suspendierten Schwefels ist schon Gegenstand älterer Untersuchungen<sup>26)</sup> gewesen. Aus der mir zugänglichen Literatur ist aber nicht zu ersehen, wie weit hierbei Lichtwirkungen vorhanden oder ausgeschlossen waren.

Bei meinen Versuchen kamen drei Sorten von Schwefel zur Anwendung: a) käufliche Schwefelblumen, b) käuflicher Stangenschwefel, c) Schwefel aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Die erforderlichen Emulsionen wurden durch Auskochen im Vakuum hergestellt, da sich gezeigt hatte, daß die nach Art der Apotheken bereiteten Suspensionen beim Durchleiten von Luft den größten Teil des Schwefels wieder auf der Oberfläche abschieden. Vers. 170—172. Belichtet 20 cm Suspension mit ca. 1% Schwefel in ca 8 mm Entfernung  $3\frac{1}{2}$  h unter Sauerstoffdurchleitung. Titration (gegen Rosolsäure in Siedehitze) nach dem Versuch: Schwefel a) 44,8 mg, b) 39,0 mg, c) 34,6 mg  $\text{SO}_3$ .

In gleicher Weise wurden Versuche mit Sonnenlicht (unter Luftdurchleitung) vorgenommen.

Nach dreitägiger Belichtung wurden 0,5<sub>2</sub> mg  $\text{SO}_3$ , bei einem analogen Versuch im Dunkeln 0,2<sub>4</sub> mg  $\text{SO}_3$  gefunden. Die nichtbehandelte Suspension gab 0,2<sub>1</sub> mg  $\text{SO}_3$ , d. i. innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat wie beim Dunkelversuch. Hiernach ist im Dunkeln keine nachweisbare, im Sonnenlicht sehr schwache, im Quecksilberlicht sehr starke Oxydation eingetreten.

<sup>26)</sup> Polacci, Jahresber. 1884, 338.

## Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme.

(2. Mitteilung.)

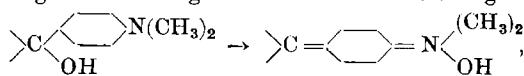
Von Dr. KURT GEBHARD.

(Eingeg. 13./10. 1909.)

### 2. Allgemeines über den Reaktionsverlauf und die Wirkung von Zusätzen<sup>1)</sup>.

Die Kenntnis aller beim Verschießen der Farbstoffe stattfindenden Reaktionen ist zur Herstellung lichtechter Färbungen äußerst wichtig und notwendig. In der Praxis liegen die Verhältnisse sehr kompliziert, da die Farbstoffe sich in Gegenwart von anderen Körpern auf einem Substrat befinden; es finden gleichzeitig verschiedene Reaktionen statt, die sich zum Teil gegenseitig hemmen oder begünstigen. Ich beschränke mich an dieser Stelle auf die Besprechung der Hauptreaktionen.

Das Ausbleichen der Farbstoffe beruht in erster Linie auf Oxydation und Hydrolyse. Diese Reaktionen müssen also hintangehalten werden, um lichtechte Färbungen herzustellen. Oft spielen auch Zwischenreaktionen eine Rolle, verursacht durch intramolekulare Umlagerung. So beobachtete L i m m e r, daß eine durch Bogenlicht ausgebleichte Malachitgrünlösung in gewöhnlichem Tageslicht regeneriert wurde. Bei Nachprüfung<sup>2)</sup> dieses Versuches fiel es mir auf, daß die am Tageslicht wieder entstandene Lösung im Dunkeln wieder farblos wird. Es gelang mir indirekt nachzuweisen, daß unter dem Einfluß des Bogenlichtes die farblose (Pseudobase) entsteht, die sich im Tageslicht in die gefärbte wirkliche Base umlagert



die ihrerseits im Dunkeln wieder in die Pseudobase übergeht.

#### I. Oxydation.

Von Berthollet<sup>3)</sup>, Gros<sup>4)</sup> und Stobbe wurde einwandfrei nachgewiesen, daß Sauerstoff beim Ausbleichen verbraucht wird. Es fragt sich nun, ob bei der Oxydation der Farbstoffe eine einfache Sauerstoffaufnahme unter dem Einfluß des Lichtes stattfindet, ob primäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder von Peroxyden vorangeht. Verschiedene Überlegungen und Versuche sprechen für die Bildung von Peroxyden. Näher hierauf einzugehen, würde an dieser Stelle zu weit führen.

Wir haben es also mit Autoxydationsvorgängen zu tun. Die Auffassungen über das Wesen derselben sind sehr verschieden; die bedeutendsten, experimentell am besten gestützten sind wohl die Ansichten von Engler und Weißberg<sup>5)</sup> und von M u m m<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> In erweiterter Form der Vortrag, gehalten vor der Fachgruppe für Textil-Industrie, Frankfurt 1909.

<sup>2)</sup> Photogr. Korresp. April 1909, Nr. 583.

<sup>3)</sup> Éléments de l'art de la teinture. Paris 1791.

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. 37, 157 (1901).

<sup>5)</sup> Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

<sup>6)</sup> Z. physik. Chem. 59, 459 (1907).