

lich nur kleine<sup>1)</sup> sind, geht aus der Kleinheit der chemischen Nachwirkungen, die in Dichteänderungen zum Ausdruck kommen, deutlich hervor und ebenso aus der Molekularrefraction. Namentlich die Letztere zeigt, dass der Acetessigester im wesentlichen aus der Ketoform besteht.

Die Ergebnisse unserer Messungen stehen also im besten Einklange mit den auf anderem Wege gewonnenen Erfahrungen.

Wir haben bisher nur einige Beispiele gegeben, welche die Brauchbarkeit der Methode darthun sollen. Der Eine von uns wird die Methode zur Untersuchung anderer tautomerer Substanzen verwenden, und es ist zu hoffen, dass es gelingen wird, die Tautomerie an Substanzen nachzuweisen, bei denen man sie vermuthet, bei denen uns aber jede Möglichkeit fehlte, den experimentellen Beweis zu erbringen, z. B. bei der Blausäure.

Wir haben unsere Betrachtungen zunächst auf den Fall beschränkt, dass die Componenten des tautomeren Systems Associationen ihrer Moleküle nicht zeigen. Sind nun solche bei der einen oder der anderen Form vorhanden, so complicirt sich das Problem. Auf die Besprechung derartiger Fälle werden wir vielleicht später, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, zurückkommen.

### 531. Rudolf Schenck und J. Litzendorff: Ueber die Spaltung des Dijodacetylens.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Die Reaktionskinetik heterogener chemischer Systeme ist in der letzten Zeit des öfteren studirt worden. Es ist die wichtige Frage aufgeworfen worden, ob es zulässig sei, aus der hier beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit bezw. der daraus berechneten Reaktionsordnung auf den Reaktionsmechanismus zu schliessen. Man hat die Frage dahin beantwortet, dass dies nicht angängig sei, weil vor allen Dingen Diffusionsvorgänge als entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen chemischen Systemen angesehen werden.

Auf alle Fälle ist es wünschenswerth, das Beobachtungsmaterial zu dieser Frage zu vermehren.

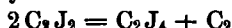
<sup>1)</sup> Vergl. K. Schaum, diese Berichte 31, 1966 [1898]. — I. Traube, diese Berichte 29, 1721 [1896].

In eingehender Weise studirt sind bis jetzt vor allen Gasreactionen, welche unter Abscheidung fester Stoffe verlaufen. Wir nennen die Untersuchungen van t'Hoff's und seiner Schüler über den Phosphor- und den Arsen-Wasserstoff, von neueren die Stock'schen<sup>1)</sup> Arbeiten über den Antimonwasserstoff. Die Arbeiten von Schenck und Zimmermann<sup>2)</sup>, sowie von Smits und Wolf<sup>3)</sup> über die Spaltung des Kohlenoxydes gehören ebenfalls hierher. Einem anderen Typus von Vorgängen gehören die Reactionen an, bei denen der feste Stoff lediglich die Rolle eines Katalysators spielt, wie bei der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Sauerstoff und Schwefeldioxyd, der Bildung von Wasser aus Knallgas.

Dagegen ist über Vorgänge, welche sich in Lösungsmitteln unter Abscheidung fester Stoffe abspielen, nur sehr wenig bekannt. Der Eine von uns<sup>4)</sup> hat die Reactionsgeschwindigkeiten bei der Bildung von hellrothem Phosphor aus weissem in einer Lösung von Phosphortribromid messend verfolgt und nachgewiesen, dass es sich hier um einen Vorgang erster Ordnung handelt. Zum Studium geeignet hat sich auch die eigenthümliche Spaltung, welche das Dijodacetylen bei höherer Temperatur erleidet, erwiesen. Wir haben die Abhängigkeit der Reactionsgeschwindigkeit von der Natur des Lösungsmittels, den Einfluss von Temperatur und Licht eingehend untersucht.

Das Dijodacetylen geht, wie A. v. Baeyer<sup>5)</sup> 1885 feststellte, am Lichte oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade in einen Stoff vom Schmp.  $184^{\circ}$  über, der sich später als Tetrajodäthylen,  $C_2J_4$ , herausgestellt hat. Als weiteres Reactionsproduct entsteht dabei eine schwarze, schlackenähnliche Masse, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und von V. Meyer und Pömsel<sup>6)</sup> als Kohlenstoff angesprochen wurde.

Auf Grund dieser Thatsachen haben sie die Vermuthung aufgestellt, dass das Dijodacetylen nach der Gleichung



zerfällt. Diese Spaltung erinnert stark an die des Kohlenoxydes



Wir haben nun gefunden, dass diese Reaction auch in Lösungsmitteln sich abspielt und mit messbarer Geschwindigkeit erfolgt.

Das Ausgangsmaterial Dijodacetylen stellten wir uns nach dem Verfahren von Biltz<sup>7)</sup> durch Einwirkung grobgepulverten Calcium-

<sup>1)</sup> A. Stock und O. Guttman, diese Berichte **37**, 901 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 1231 [1903].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. **45**, 199 [1903].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **36**, 2202 [1903].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **18**, 2275 [1885].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **29**, 1411 [1896].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **30**, 1202 [1897].

carbides auf eine concentrirte, eiskühlte Lösung von Jod in Jodkalium dar. Diese Methode liefert ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen,  $C_2J_4$ . Es kann durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck in seine Bestandtheile zerlegt werden; Dijodacetylen geht mit Wasserdämpfen über.

Das Tetrajodäthylen, dessen wir bei unseren Untersuchungen nur in kleinen Mengen benötigten, haben wir der Hauptsache nach nach der Methode von Nef<sup>1)</sup> auf Dijodacetylen verarbeitet. Erwärmt man eine alkoholische Lösung des Tetrajodids mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 50—60°, so werden 2 Atome Jod abgespalten und Dijodacetylen,  $C_2J_2$ , gebildet. Diese Reaction verläuft nicht ganz glatt; in Folge dessen erhält man auch aus 70 g Tetrajodid nur ungefähr 17 g reines Dijodacetylen.

Das aus Petroläther umkrystallisirte reine Product ist, wenn es vor Licht geschützt wird, schneeweiss und zeigt den Schmp. 74°. Es sublimirt leicht, ist sehr flüchtig und besitzt einen höchst widerwärtigen, die Augen stark angreifenden Geruch. Seine Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln ist eine sehr grosse.

Wir haben eine grössere Zahl derartiger Lösungen untersucht. Erhitzt man sie in zugeschmolzenen Röhren auf Temperaturen über 100°, so erfolgt zuerst Bräunung, sodann Abscheidung von sehr feinvertheiltem Kohlenstoff. Dieselbe Reaction kann man auch durch Belichtung auslösen.

Der ausgeschiedene Kohlenstoff ist nicht rein, sondern er enthält noch jodhaltige Producte und grosse Mengen des Lösungsmittels, welche äusserst fest gehalten werden. Um uns über diesen Punkt zu orientiren, haben wir aus Benzollösung abschiedene Kohle auf einem Neubauer'schen Platintiegel abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, dann im Xylolbade bei 138° getrocknet und gewogen. Gewichtsconstanz zu erreichen, ist so nicht möglich. Trotzdem die Trockentemperatur nahezu 60° über dem Siedepunkt des Benzols lag, konnte es nicht entfernt werden. Wir haben dann die Kohle in ein Porzellanschiffchen übergeführt und dieses im Wasserstoffstrom in einem Stück Verbrennungsröhr mit einem Brenner erhitzt. Unter diesen Umständen entweichen die mitgerissenen Stoffe, Jod wird frei, und an den kühlen Stellen des Rohres condensirt sich Benzol.

Der feinvertheilte Kohlenstoff verhält sich also beim Ausfallen aus Lösungsmitteln genau so wie der feinvertheilte hellrothe Phosphor,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 298, 341.

welcher ebenfalls Lösungsmittel in beträchtlichen Mengen mit niederreißt und es nach dem Ausfallen sehr fest hält.

Der Zerfall des Dijodacetylen verläuft nicht ohne Nebenreactionen. Die Lösungen färben sich allmählich durch Jod roth. Das Auftreten von Jod ist zurückzuführen auf einen Zerfall des bei der Spaltung entstehenden Tetrajodäthylens in Dijodacetylen und Jod. Wir haben diese Nebenreaction an Lösungen von Tetrajodäthylen in Benzol einerseits, in Aethylenbromid andererseits untersucht.

Maquenne und Taine<sup>1)</sup> haben reines Tetrajodäthylen durch Addition von Jod an Jodacetylen in Schwefelkohlenstoff erhalten; daraus folgt, dass die Reaction



zu den umkehrbaren gehört, dass die Spaltung des Tetrajodäthylens eine vollständige nicht sein kann, sondern zu einem Gleichgewichtszustand führen muss: Das geht nun auch aus unseren Messungen hervor.

Die Abspaltung von Jod wird übrigens nicht allein durch hohe Temperaturen bewirkt, sondern erfolgt auch unter dem Einfluss des Lichtes.

Für die Feststellung des Gleichgewichtszustandes wurden je 15 bzw. 20 ccm Lösung in Röhren eingeschmolzen und dann in einem kupfernen Heizgefäß durch siedendes Xylol auf eine Temperatur von ca. 138° erhitzt. Die erhitzten Röhren wurden schnell abgekühlt, geöffnet, die Lösung mit Jodkaliumlösung ausgeschüttelt und mit Thiosulfatlösung aus titirt. Eine Abscheidung von Kohle wurde in keinem Falle beobachtet.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

	Lösung	20 ccm Lösung enthalten $C_2J_4$	Dauer des Erhitzens	Verbrauch an 0.1037-n. Thiosulfat
	ccm	g		ccm
1	20 Benzol	0.4096	12 Std. 20 Min.	0.45
2	20 »	0.4096	19 » 20 »	0.45
3	20 »	0.4096	19 » 40 »	0.50
4	20 »	0.4096	23 » 45 »	0.60 } entsprechend
5	20 »	0.4096	23 » 45 »	0.60 } 0.0008 g J

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. österreich. Apothekervereins 31, 810 [1893]. Apothekerzeitung 8, 613 [1893].

Durch Verlängerung der Erhitzungsdauer wird die abgespaltene Jodmenge nicht vergrößert. Das Gleichgewicht in Benzollösung ist also erreicht, wenn 0.008 g Jod in Freiheit gesetzt sind, wenn 0.0165 g Tetrajodäthylen gespalten sind. Unter den angegebenen Konzentrationsbedingungen sind das ungefähr 4 pCt.

Ausser den Benzollösungen haben wir Lösungen in Aethylenbromid untersucht und an ihnen den Einfluss der Vorbehandlung, Erwärmen auf 50–60° und Belichten mit diffusem Tageslicht, studirt.

Ein Erhitzen der Lösung im Wasserbade auf 50° bewirkt keinerlei Abspaltung von Jod, selbst wenn man das Erwärmen sehr lange (36 Stunden) fortsetzt. Dagegen ist die Wirkung der Belichtung sehr kräftig.

	Art der Vorbehandlung	Lösung	15 ccm enthalten $C_2J_4$	Dauer des Erhitzens auf 138°	Verbrauch an 0.1043-n. Thio-sulfat
1	36 Stdn. auf 55° erhitzt, dunkel	15 ccm Aethylenbromid	0.4124 g	10 Stdn.	0.65 ccm
2	120 Min. dem Tageslicht ausgesetzt, starke Röthung	do.	0.4124 »	6 Stdn. 15 Min.	1.65 »
3	45 Min. dem Tageslicht ausgesetzt	do.	0.4124 »	9 » 45 »	1.32 »
4	do.	do.	0.4124 »	24 Stdn.	1.30 »

} entspr.  
0.0173 g  
Jod

In Aethylenbromidlösung sind demnach bei 138° ungefähr 8.8 pCt. des Tetrajodäthylens gespalten. Es geht des weiteren aus den Versuchen hervor, dass das Gleichgewicht in belichteten Röhren schneller erreicht wird als in unbelichteten (vergl. Versuch 1 und 3). In Versuch 2 ist durch die lange Belichtung der Gleichgewichtszustand überschritten, und die Erhitzungsdauer hat noch nicht genügt, um den Ueberschuss von Jod wieder in Tetrajodid überzuführen. Bei den kleinen Jodconcentrationen verläuft eben die Additionsreaction sehr langsam.

Wir haben nun versucht, die Reaktionskinetik der Spaltung des Dijodacetylens in Tetrajodäthylen und Kohlenstoff kennen zu lernen,

indem wir die Kohlenstoffmengen, welche nach bestimmten Zeiten aus den Lösungen abgeschieden waren, zur Wägung brachten und so den zeitlichen Verlauf der Spaltungsreaction verfolgten.

Je 15 ccm der Lösungen von Dijodacetylen wurden in Röhren eingeschmolzen und durch Siedemittel in einem kupfernen Kessel auf bestimmte constante Temperaturen erhitzt. Die Röhren aus Jenenser Verbundglas waren vor der Benutzung auf das sorgfältigste ausgedämpft und getrocknet. Von den gefüllten Röhren wurde eine ganze Serie gleichmässig behandelter gleichzeitig in den Heizapparat gebracht, in bestimmten Intervallen eine herausgenommen und die abgeschiedene Kohle gewogen.

Um nun die Fehler, welche durch das Mitreißen von Lösungsmitteln und jodhaltigen Producten entstehen könnten, möglichst zu umgehen, haben wir die Kohle in Asbeströhrchen aus schwer schmelzbarem Glas gesammelt und diese vor der Wägung im Wasserstoffstrom ausgeglüht.

Trotzdem die Reaction, wie wir gesehen haben, nicht frei von Nebenreactionen ist, so deuten alle Versuchsreihen, obgleich Temperatur und Lösungsmittel variiert wurden, darauf hin, dass wir es mit einer Reaction erster Ordnung zu thun haben. Die beobachteten Geschwindigkeitsconstanten lassen sich am besten mit der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)$$

bezw. der integrierten Form

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

in Einklang bringen. Es bedeutet dabei  $a$  die Concentration an  $C_2J_2$  zur Zeit  $t_0$ , der Anfangszeit der Beobachtung. Aus der Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffes folgt die Menge des zersetzten Dijodacetylen, die Differenz zwischen diesem Werth und der ursprünglichen Concentration ergiebt die noch vorhandene Jodacetylenconcentration  $x$ .

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; zur Untersuchung gelangten Lösungen von Dijodacetylen in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Aethylenbromid. Alle Versuchsreihen haben Werthe für die Geschwindigkeitsconstante ergeben, welche sich solchen für Reactionen erster Ordnung leidlich anschliessen. Die Abscheidung festen amorphen Kohlenstoffes aus Lösungen ist also auch in dieser Beziehung mit der Abscheidung des hellrothen Phosphors in Parallele zu stellen.

Temperatur	Lösungs- mittel	Anfangs- concentration	Zeit in Minuten	umgesetztes $C_2J_2$	a	a-x	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
1. 100°	Benzol	1.0786	0	0.9046	1.0690	0	—
			150	0.0832	1.0690	0.0786	0.00022
			490	0.1733	1.0690	0.1687	0.00015
2. 100°	Benzol	1.0995	0	0.3078	0.7917	0	—
			270	0.4043	0.7917	0.0965	0.00021
			510	0.4428	0.7917	0.1350	0.00016
			1260	0.7046	0.7917	0.3968	0.00024
3. 100°	Benzol	1.2352	0	0.0624	1.1728	0	—
			390	0.2599	1.1728	0.1975	0.00021
4. 110°	Benzol	1.2383	0	0.1104	1.1279	0	—
			98	0.2438	1.1279	0.1334	0.00056
			1177	0.8234	1.1279	0.7130	0.00037
			1420	0.9453	1.1279	0.8349	0.00041
5. 110°	Benzol	1.0000	0	0.0785	0.9215	0	—
			82	0.1617	0.9215	0.0832	0.00050
			185	0.2564	0.9215	0.1779	0.00050
			242	0.2818	0.9215	0.2033	0.00045
			327	0.3604	0.9215	0.219	0.00048
			368	0.3696	0.9215	0.2911	0.00045
			1264	0.8108	0.9215	0.7322	0.00054
6. 138°	Benzol	1.2192	0	0.5821	0.6371	0	—
			35	0.8270	0.6371	0.2449	0.0060
			66	1.0349	0.6371	0.4528	0.0081
7. 138°	Benzol		0	0.5429	0.6316	0	—
			25	0.7692	0.6316	0.2263	0.0070
			55	0.9194	0.6316	0.3765	0.0072
			85	0.9933	0.6316	0.4504	0.0064
8. 138°	Tetrachlor- kohlenstoff, $CCl_4$	1.1862	0	0.5660	0.6202	0	—
			25	0.8755	0.6202	0.3095	0.012
			55	1.1065	0.6202	0.5405	0.016
			80	1.0672	0.6202	0.5012	0.009?
9. 138°	Chloro- form, $CHCl_3$	1.4431	0	0.0554	1.3877	0	—
			33	0.6584	1.3877	0.6030	0.0075
			33	0.6191	1.3877	0.5637	0.0068
			66	0.9702	1.3877	0.9148	0.0071
10. 138°	Röhren mit Glasperlen beschiedt	1.4431	15	0.0347	—	—	0.0080
			49	0.6884	—	—	—
11. 138°	Alkohol, $C_2H_5.OH$	1.1728	0	0.0670	1.1058	0	—
			41	0.2495	1.1058	0.1825	0.0019
			41	0.2818	1.1058	0.2148	0.0023
			61	0.3211	1.1058	0.2541	0.0019
12. 138°	Aethylen- bromid, $C_2H_4Br_2$	1.1952	0	0.1594	1.0358	0	—
			21	0.5567	1.0358	0.3973	0.010
			35	0.7207	1.0358	0.5613	0.010
			50	0.8385	1.0358	0.6791	0.009
			105	1.1019	1.0358	0.9425	0.010
			130	1.1134	1.0358	0.9540	0.008

Den Temperaturcoefficienten der Reaktionsgeschwindigkeit haben wir für Benzollösungen ermittelt. Bekanntermaassen pflegt sich bei chemischen Reactionen der Werth der Constanten der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturzunahme um  $10^0$  zu verdoppeln bis zu verdreifachen. Dieser Regelmässigkeit begegnen wir auch bei unserer Reaction wieder. Wir stellen die Mittelwerthe der bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Geschwindigkeitsconstanten  $k$  zusammen.

Temperatur	$k$
$100^0$	0.00020
$100^0$	$0.00047 = 0.0002 \cdot 2.4$
$138^0$	$0.0071 = 0.0002 \cdot 2.4^4$

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitsconstante ist bei den untersuchten Flüssigkeiten zwar deutlich nachweisbar, aber nicht sehr erheblich. Die kleinsten Werthe fanden sich bei Toluollösungen.

Die Reaction lässt sich durch Katalysatoren beeinflussen. Sie wird z. B. beschleunigt, wenn man der Lösung kleine Mengen von Phosphorjodür zufügt. Zu Messungen eignet sich aber diese Substanz nicht recht, da sie schon sehr bald durch die Kohle aus der Lösung herausgerissen und so wirkungslos gemacht wird.

Als guter Katalysator hat sich das Quecksilberjodid erwiesen, und zwar ist es gleichgültig, ob es durch Zusammenschmelzen der Elemente oder durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium aus wässriger Lösung erhalten worden ist. Es wurde das Salz im festen Zustande und in angenähert gleichen Mengen zu der Lösung hinzugegeben.

Eine Lösung von Dijodacetylen in Benzol mit zugesetztem Quecksilberjodid ergab bei einer Temperatur von  $138^0$  folgende Resultate:

	Zeit Minuten	Anfangs- concentration $a$	umgesetzte Menge $x$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a-x_n-1}{a-x_n}$
1	15	1.3885	0.2541	—
2	30	1.3885	0.3280	0.0019
3	45	1.3885	0.4528	0.0038
4	60	1.3885	0.6191	0.0057
5	80	1.3885	0.9240	0.0110
6	100	1.3885	1.2289	0.0232

Wir sehen, dass mit der Zeit eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit stattfindet; diese ist wohl darauf zurückzuführen, dass



die Menge des gelösten Quecksilberjodides mit der Zeit zunimmt. Der Auflösungsvorgang braucht ziemlich beträchtlich Zeit.

Auch bei den gewöhnlichen Versuchsreihen begegneten wir ab und zu Erscheinungen, welche wir zwar nicht vollständig zu deuten vermögen, die aber wohl doch unter die katalytischen zu rechnen sind.

Es fanden sich innerhalb ganz normaler Serien einzelne Röhren, bei denen ungleich mehr Kohlenstoff zur Abscheidung gelangt war als in den anderen. Beschleunigungen durch Temperaturerhöhungen oder sonstige äussere Factoren wie Belichtung etc. konnten nicht in Frage kommen, da sämtliche Röhren einer Serie ganz gleichen Versuchsbedingungen ausgesetzt und vor dem Erhitzen vollständig vor Licht geschützt, im Dunkelmzimmer gefüllt und aufgehoben waren. Man konnte weiter an Einflüsse des Glases denken. Wir haben deshalb Röhren aus drei verschiedenen Glassorten benutzt und die erhaltenen Resultate, die Geschwindigkeitsconstanten, mit einander verglichen. Es zeigte sich aber, dass der Einfluss der Glassorte auf die Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle nicht spielt.

Wir haben den Einfluss, den die Grösse der Glasoberfläche ausübt, zu bestimmen versucht, indem wir einige Röhren mit Glasperlen beschickten und sie mit im Uebrigen gleichbehandelten verglichen. Die mit Glasperlen beschickten Röhren bleiben bezüglich der ausgeschiedenen Kohlenstoffmengen hinter den übrigen zurück. Wenn man aber ihre Geschwindigkeitsconstanten ausrechnet, indem man die  $C_2J_2$ -Concentration des ersten Perlenrohres als Anfangsconcentration wählt, so sieht man (vergl. z. B. Versuchsreihe 9 und 10, S. 3459), dass sie sogar etwas grösser ist als bei den Röhren ohne Perlen. Daraus geht hervor, dass die Perlen keine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen. Es macht fast den Eindruck, als ob durch ihre Anwesenheit der Moment des Reaktionsbeginnes eine Verschiebung erfährt. Ist sie dann ein Mal eingetreten, so schreitet sie mit der ihr eigenthümlichen Geschwindigkeitsconstante fort.

Der Beginn der Reaction lässt unter Umständen recht lange auf sich warten. Besonders schön trat das zu Tage, wenn benzolische Lösungen von Dijodacetylen auf der Temperatur des siedenden Wasserdampfes gehalten wurden. Bei höheren Temperaturen treten die Verzögerungserscheinungen mehr und mehr zurück.

Wir haben die Röhren ab und zu 6 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, ohne dass die Reaction eingetreten wäre, die nächste halbe Stunde lieferte dann plötzlich grosse Mengen von Kohlenstoff.

Es möge noch ein specielles Beispiel angeführt werden: In einem Falle war die Versuchstemperatur von  $100^\circ$  um 2 Uhr 45 Min. erreicht. Nach 48 Minuten wurde das erste Rohr herausgenommen, es

waren in ihm 0.0029 g Kohle zur Ausscheidung gekommen; in den nächsten 51 Minuten gelangten in einem zweiten, dem ersten völlig gleichen Rohre 0.0086 g Kohle zur Abscheidung, trotzdem die Concentration kleiner geworden war, also drei Mal so viel wie in der vorangegangenen gleichen Zeitperiode.

Diese merkwürdigen Erscheinungen möchten wir so deuten, dass die Reaction der Anwesenheit einer bestimmten Menge abgeschiedenen feinvertheilten Kohlenstoffes bedarf, um regelmässig fortschreiten zu können, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff selbst katalytisch wirkt, und dass die Spaltungsreaction sich vornehmlich an der Oberfläche der abgeschiedenen Kohlenstofftheilchen abspielt.

Wir haben oben bereits mehrfach erwähnt, dass das Licht von grossem Einfluss auf die Spaltungsreaction des Dijodacetylen ist. Wir haben auch diese photochemische Reaction in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen.

Wir haben Papier mit einer Lösung von Dijodacetylen in Benzol getränkt, das Lösungsmittel im Dunklen verdunsten lassen und das Papier dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die vom Licht getroffenen Stellen waren nach einigen Stunden gebräunt. Die braune Abscheidung erwies sich als unlöslich in allen Lösungsmitteln; sie besteht danach aus feinvertheiltem Kohlenstoff. Mit Hilfe von Dijodacetylenpapier, das unter einem photographischen Negativ belichtet wurde, konnten wir sogar directe Kohlendrucke erzielen, welche durch Auswaschen mit Benzol fixirt wurden. Die praktische Verwendung dieses Verfahrens für photographische Zwecke dürfte allerdings an dem furchtbaren Geruch des Dijodacetylen scheitern.

Um festzustellen, welche Lichtsorten hauptsächlich die Spaltung befördern, haben wir Jodacetylenpapier unter Landolt'schen Lichtfiltern<sup>1)</sup> im Sonnenlicht exponirt. Wir verwendeten je ein Roth-, Gelb-, Grün- und Dunkelblau-Filter. Nach eintägiger Exposition war aber nur unter dem letztgenannten eine kräftige Einwirkung zu beobachten. Wir schliessen daraus, dass vor allen die stärker brechbaren Strahlen des Spectrums die Reaction hervorrufen.

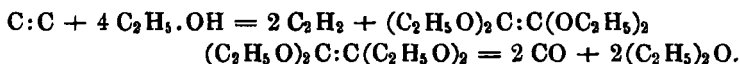
Dass auch Lösungen von Tetraiodäthylen lichtempfindlich sind haben wir oben erwähnt. Schon nach wenigen Minuten zeigen die Lösungen, wenn sie dem Lichte ausgesetzt waren, Rothfärbung durch Jodausscheidung. Diese Reaction verläuft im Licht bei gewöhnlicher Temperatur viel schneller und weitgehender als bei 138° im Dunklen. Lösungen von Dijodacetylen zeigen erst viel später Auftreten der Rothfärbung durch Jod; offenbar muss erst eine grössere Menge von

<sup>1)</sup> Landolt, Das optische Drehungsvermögen, S. 388 ff.

Tetrajodäthylen gebildet sein, welches sich unter Jodabgabe zersetzen kann.

Tränkt man Papier mit einer Lösung von Tetrajodäthylen und exponirt es zwei Stunden im Sonnenlicht, so wird es schön braun gefärbt. Die Färbung verschwindet aber vollständig, wenn man das Papier in eine Thiosulfatlösung einlegt. Kohlenstoffabscheidung konnte nicht beobachtet werden; die Färbung war lediglich durch Jod bedingt.

Bei seinen Untersuchungen über das Dijodacetylen oder, wie er es auffasst, das Dijodacetyliden hat Nef<sup>1)</sup> eine interessante Reaction beobachtet. Die Einwirkung von alkoholischem Alkali und von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung liefert neben anderen Producten kleine Gasmengen, welche aus einer Mischung von Kohlenoxyd und Acetylen bestehen. Er erklärt die Entstehung der Gase so, dass Dijodacetyliden  $C:CJ_2$  eine Dissociation in Jod und den Rest  $C:C$  erleide, und dass der Letztere mit Alkohol nach folgender Gleichung reagire:



Man kann nun die Reaction, unabhängig von jeder speciellen Vorstellung über den Reactionsmechanismus, als eine Reaction des nascirenden Kohlenstoffes mit Alkali betrachten. Man kann sie vergleichen mit der Einwirkung der Alkalien auf andere Nichtmetalle. Es entstehen dabei stets Wasserstoffverbindungen der Metalloide — falls diese Verbindungen sauren Charakter haben, natürlich deren Salze — und gleichzeitig Sauerstoffverbindungen. Um einige Beispiele anzuführen, Chlor und Alkalien liefern Salze des Chlorwasserstoffes neben Hypochloriten oder Chloraten, Schwefel und Alkalien geben Sulfide (Salze des Schwefelwasserstoffes) neben Sulfiten und Thiosulfaten, Phosphor und Alkalien Phosphorwasserstoff neben Hypophosphiten. Wenn nascirender Kohlenstoff mit Alkalien Acetylen und ameisensaures Salz liefert, so würde die Analogie mit den Reactionen der anderen Elemente sofort in die Augen springen. Die Analogie wird nun dadurch, dass an Stelle von Ameisensäure Kohlenoxyd entsteht, nicht aufgehoben, die Beziehungen dieser beiden Stoffe zu einander sind ja ausserordentlich enge.

Dadurch würde sich der Kohlenstoff, den wir sonst nur in den wenig reactionsfähigen, polymerisirten Formen kennen, den übrigen

<sup>1)</sup> loc. cit.

reactionsfähigen Nichtmetallen an die Seite stellen lassen. Wir können das Dijodacetylen als eine Quelle für reactionsfähigen Kohlenstoff ansehen, welcher bei der Spaltung dieses Stoffes vorübergehend entsteht.

**532. Rudolf Schenck und F. Mihr: Ueber das Leuchten der Sidot'schen Blende unter dem Einfluss des Ozons.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 15. August 1904.)

In mehreren, in den Sitzungsberichten der Königl. Preussischen Akademie der Wissenschaften erschienenen Abhandlungen<sup>1)</sup> haben F. Richarz und der Eine von uns darauf hingewiesen, dass in dem Verhalten des Ozons und der radioactiven Substanzen gewisse Analogieen bestehen. Beim Zerfall des Ozons treten genau so wie beim Zerfall des Radiums bezw. seiner Emanation, wenn auch in geringerer Menge, Gasionen auf, welche durch das Dampfstrahlphänomen<sup>2)</sup> einerseits, durch Entladung eines Elektroskopes andererseits<sup>3)</sup> nachgewiesen werden können.

Es hat sich des weiteren gezeigt, dass hexagonales Zinksulfid, sogenannte Sidot'sche Blende, welche von der Chininfabrik Buchler & Co. in Braunschweig bezogen war, von Ozon zum Leuchten gebracht wird.

Weitere Versuche hatten uns dann gezeigt, dass das Ozon Zinksulfid in Zinksulfat überführt, und wir haben daraus den Schluss gezogen, dass das Leuchten der Zinkblende unter dem Einfluss von Ozon als ein Oxydationsleuchten zu betrachten ist, genau so wie das Leuchten anderer oxydabler Stoffe in Ozon. Die Leuchterscheinung selbst haben wir damals als eine wolkige bezeichnet; es scheint über das Zinkblendepräparat im Ozonstrome eine hellleuchtende Wolke zu streichen.

Bei Wiederholung der Versuche unter verbesserten Bedingungen haben wir nun beobachtet, dass auf dem hellleuchtenden Grunde Funken aufblitzen, dass neben dem homogenen Leuchten des Präparates das sogenannte Scintilliren auftritt.

<sup>1)</sup> F. Richarz und R. Schenck, Sitzungsber. der Berl. Akad. 52 [1903]; 13 [1904]; R. Schenck, 2 [1904].

<sup>2)</sup> R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. 40, 161 [1890].

<sup>3)</sup> A. Uhrig, Dissertation, Marburg 1903; Naturw. Rundschau 18, 601 1903].