

wobei keine Ausscheidung eintritt, und im Vakuum eingedunstet. Die Aceton-Verbindung hinterbleibt als strahlig-krystallinische Masse. Erhalten wurden 0.9 g.

0.1470 g Subst.: 0.2313 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (M = 197). Ber. C 42.64, H 5.58.

Gef. » 42.91, » 5.86.

Aceton-oxytriazolacethydrazid ist schon in kaltem Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Schmp. 155–160°. In Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, beim Aufkochen damit geht es in Lösung; die nach dem Erkalten sich in dichten Flocken wieder ausscheidende Verbindung schmilzt bei 145° und stellt das nicht ganz reine freie Hydrazid dar. In Äther und Aceton ist die Aceton-Verbindung auch in der Wärme fast unlöslich.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid.

(Bildung von 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acet-azid.)

Versetzt man die wäßrige Lösung des Oxytriazol-acethydrazids mit Natriumnitrit, so färbt sich dieselbe allmählich violett. Auf Zusatz von Essigsäure nimmt die Färbung zu. Schüttelt man die nun tief violettrote saure Lösung mit Äther, so färbt sich letzterer intensiv gelb. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung auf dem Uhrglas hinterbleibt ein gelbes Öl, das mit Silbernitrat ein leuchtend grünes Silbersalz fallen läßt.

Ob dieses Öl in der Tat das erwartete Nitroso-oxytriazolacetazid darstellt, wurde noch nicht näher untersucht.

186. Alfred Coehn: Studien über photochemische Gleichgewichte. IV¹⁾. Das Lichtgleichgewicht Knallgas-Wasserdampf.

(Eingegangen am 22. März 1910.)

Über die Wirkung sichtbaren Lichtes auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff macht H. B. Baker²⁾ die Bemerkung, daß er nach vier Monate langer Bestrahlung des Gemisches durch Sonnenlicht eine geringe, $\frac{1}{32}$ des Volumens ausmachende Vereinigung wahrgenommen habe. Eine Wirkung ultravioletten Lichtes ist mit Wahrscheinlichkeit vorherzusehen aus dem Verhalten des gegen sicht-

¹⁾ Die früheren Mitteilungen siehe diese Berichte 43, 130 [1910].

²⁾ H. B. Baker, Journ. Chem. Soc. 81, 401 [1902].

bares Licht unempfindlichen Systems schweflige Säure-Sauerstoff¹⁾ gegenüber dem ultravioletten Licht. Während der hier mitzuteilenden Versuche erschien eine Arbeit von H. Thiele²⁾, in welcher die Beobachtung angeführt wird, daß ein Knallgas-Volumen bei 13° in 3 Stunden sich um ca. 3.6% kontrahiert habe. Von einem »minimalen Gasbläschen«, das bei der Belichtung von Wasserdampf nach der Kondensation übrig blieb, wird zweifelhaft gelassen, ob es im Apparat zurückgebliebene Luft gewesen ist.

Die Vorversuche, in welchen Knallgas langsam durch ein Quarzrohr an einer Quecksilber-Quarzlampe vorübergeführt wurde, zeigten, daß die Bestrahlung etwas oberhalb 100° jedenfalls nicht zu einer Explosion des Gasgemisches führt. Es war daher möglich, die Versuche in der wirksamsten Anordnung, im Innenraum der für die Schwefelsäureanhydrid-Versuche konstruierten Quecksilberlampe, also unter allseitiger gleichmäßiger Bestrahlung im nahezu »homogenen Lichtfeld« auszuführen.

Die Wirkung zeigte sich deutlich in folgender Anordnung. Zwei Knallgas-Voltmeter (Platindrähte in Kalilauge) waren in denselben Stromkreis geschaltet, das entwickelte Gas — mit Schwefelsäure getrocknet — wurde in zwei gleichen Eudiometern aufgefangen. Der Gasstrom aus dem einen Voltmeter passierte vorher (auf dem aus der Figur 1 der zitierten Arbeit in der Ztschr. f. physikal. Chem. erkennbaren Wege) den Innenraum der Lampe und konnte daselbst in einem engen ringförmigen Raum von 2.2 mm Weite, 9.8 mm mittlerem Radius und 250 mm Länge bestrahlt werden. Vor der Zündung der Lampe sind die aufgefangenen Gasmengen in beiden Eudiometern gleich. Nach dem Zünden macht sich zunächst die starke Wärmeausdehnung des bestrahlten Gases kenntlich, da die Temperatur im Innenraum der Lampe sich bis auf 150° steigert. Nach eingetretener Konstanz der Temperatur zeigte sich, daß bei einem Strom von 0.1 Amp., der von dem unbestrahlten Gase 1 ccm Knallgas pro Minute liefert, von dem bestrahlten Gase überhaupt keine wahrnehmbare Menge mehr erscheint: Wasserstoff und Sauerstoff werden durch ultraviolettes Licht praktisch vollständig zu Wasserdampf vereinigt. Die Reaktion steigert sich trotz erheblicher Geschwindigkeit bei 150° nicht zu einer Explosion des Gemisches. Auch nach mehrstündiger Fortsetzung des Versuches, wenn sich einige 100 ccm des unbestrahlten Gases entwickelt haben, ist von

¹⁾ A. Coehn und H. Becker, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 549 [1907]; Ztschr. f. physikal. Chem. **70**, 88 [1909].

²⁾ H. Thiele, Ztschr. f. angew. Chem. **22**, 2472 [1909].

dem bestrahlten Gase noch keine merkliche Menge unverbundenen Knallgases aufgetreten.

Mit Vergrößerung der Stromstärke erhöht man die Geschwindigkeit des Gasstroms durch die Lampe, und es läßt sich so für die Temperatur von 150° die Geschwindigkeit ermitteln, welche nicht überschritten werden darf, ohne daß unverbundenes Knallgas hindurchgeht. Bei 0.7 Amp., wenn von dem unbestrahlten Gase 7.3 ccm pro Minute auftreten, ist die maximale Geschwindigkeit bereits soweit überschritten, daß sich die Gasmengen in den beiden Eudiometern wie 3 : 2 verhalten, $\frac{2}{3}$ also bereits unverbunden bleiben. Man erkennt, daß an dem vorliegenden Fall die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und — bei der leicht herzustellenden Änderung der Temperatur des Innenraums der Lampe — ihre Abhängigkeit von der Temperatur besonders einfach durchzuführen ist, wofür ausführliche Mitteilungen an anderer Stelle erfolgen werden.

Die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen am Schwefeltrioxyd, Chlorwasserstoffgas und Phosgen lassen es ausgeschlossen erscheinen, daß das ultraviolette Licht am Knallgas lediglich eine katalytische Wirkung ausübt, d. h. daß der im Licht sich einstellende Endzustand identisch ist mit dem von den »Dunkel-Katalysatoren« bewirkten. Nun ist die im Wasserdampf von 150° im thermischen Gleichgewicht vorhandene Menge von Knallgas, wie aus den Messungen von Nernst und v. Wartenberg¹⁾ zu extrapolieren ist, so weit unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit (kleiner als 10^{-30} %), daß sie durch das ultraviolette Licht sehr erheblich gesteigert werden könnte, ohne die Möglichkeit eines Nachweises zu erreichen. Die Größe des Arbeitsbetrages aber, welchen das ultraviolette Licht an den früher behandelten Systemen leistet, ließ auch hier den Versuch nicht aussichtslos erscheinen, ein vom Dunkelgleichgewicht verschiedenes Lichtgleichgewicht aufzufinden. Es wurde zunächst nicht die bei der Knallgasvereinigung im Licht übrig bleibende Menge unverbundenen Gases zu bestimmen versucht, sondern es wurde der qualitativ sofort die Frage entscheidende umgekehrte Weg eingeschlagen und untersucht, ob Wasserdampf von ultravioletttem Licht in merklichem Betrage in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird.

Dazu mußte der Wasserdampf in langsamem und — für die Aufsuchung des Gleichgewichtes — regulierbarem Strome in den Lampenraum geführt werden können. Dies wurde erreicht, indem luftfreies Wasser innerhalb eines Dewarschen Gefäßes durch einen eingesenkten stromdurchflossenen Widerstand in langsamem Sieden erhalten

¹⁾ Nernst und v. Wartenberg, Ztschr. f. physikal. Chem. **56**, 543 [1906].

wurde. Die Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen hat auf meine Veranlassung einen Heizwiderstand, der an die Lichtleitung von 220 Volt angeschlossen, 0.25 Amp. verbrauchte, in ein (des geringeren Preises wegen) undurchsichtiges Quarzrohr eingeschlossen. Diese, auch für hohe Temperaturen brauchbare, dem Zerspringen bei raschem Temperaturwechsel nicht ausgesetzte und durch einen vorgeschalteten Widerstand gut regulierbare Heizvorrichtung dürfte sich für viele Zwecke geeignet erweisen.

Der Wasserdampf strömte durch eine Quarzcapillare, die mit einem Heizdraht umwickelt war, in ein 2 cm weites und 20 cm langes Quarzrohr, welches sich im Innenraum der Quecksilberlampe befand und von da durch eine ebenfalls geheizte Capillare zu einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer, in welchem der hindurchgegangene Wasserdampf als flüssiges Wasser und darüber das sich ansammelnde Gas meßbar wurde. Das Eudiometer erlaubte 0.01 ccm bequem abzulesen. Bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde waren 0.03—0.04 ccm Gas entstanden, die sich bei der Explosion als Knallgas erwiesen. Das ultraviolette Licht zersetzt also Wasserdampf in deutlichem Betrage in Wasserstoff und Sauerstoff.

Um ein Maß für die Lage des sich einstellenden Lichtgleichgewichtes zu geben, sei erwähnt, daß eine Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes, welche in 60 Minuten 4.35 ccm flüssiges Wasser lieferte, bei einer Temperatur des Belichtungsraumes von 150° langsam genug war, um die Gleichgewichtseinstellung zu erzeugen. Es entwickelten sich dabei 0.08 ccm Knallgas. Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit veranlaßte keine Steigerung des Verhältnisses von Knallgas zu Wasser. Wurde dagegen der Dampfstrom so beschleunigt, daß in der Stunde 5.79 ccm flüssiges Wasser sich ansammelten, so war die Belichtungszeit zu kurz, um zu vollständiger Einstellung des Gleichgewichtes zu führen: es entwickelten sich dabei nur 0.05 ccm Knallgas statt der dem vorigen Verhältnis entsprechenden 0.106 ccm. Natürlich ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Dagegen ist solche Änderung nicht zu erwarten für die Lage des Gleichgewichtes selbst, nachdem an dem analogen Fall des Schwefeltrioxyds die praktische Unveränderlichkeit des photochemischen Gleichgewichts im Gegensatz zum Dunkelgleichgewicht bis zu 800° erwiesen werden konnte. Diese Unveränderlichkeit des Gleichgewichts mit der Temperatur gibt Veranlassung zu untersuchen, ob man zu dem Schluß berechtigt ist, daß die photochemische Reaktion mit erheblich kleinerer Wärmetönung verläuft als die Dunkelreaktion.

Die Berechnung des Zersetzungsgrades von Wasserdampf bei erreichtem Gleichgewicht ergibt aus verschiedenen Versuchen als sicher

nachgewiesenen Minimalbetrag 0.00087—0.0010 %. Der Zustand des vom ultravioletten Licht der angewandten Stärke bestrahlten Wasserdampfes ist demnach der gleiche, wie er sich im thermischen Gleichgewicht nach den Messungen von Nernst und v. Wartenberg bei einer Temperatur von ungefähr 1250° einstellen würde. Die nähere Untersuchung des Lichtgleichgewichtes Knallgas-Wasserdampf wird von Hrn. stud. G. Grote ausgeführt, der in seiner Dissertation darüber berichten wird.

Es dürfte für die Meteorologie von Interesse sein, daß auf Grund der mitgeteilten Versuche eine nicht unerhebliche — mit abnehmendem Druck nach bekanntem Gesetz noch stark ansteigende — Dissoziation des Wasserdampfes in höheren Schichten der Atmosphäre durch die ultraviolette Strahlung der Sonne anzunehmen ist.

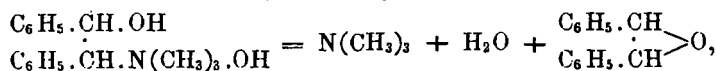
Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie. März 1910.

137. Paul Rabe und Julius Hallensleben: Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins.

[Vorläufige Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 18. März 1910.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchung von 1,2-Hydraminen¹⁾ sind wir auf eine eigenartige Spaltung einer Ammoniumbase gestoßen. Die quartäre Base aus Diphenyl-oxäthylamin zerfällt nämlich beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung im Sinne der Gleichung:



unter Bildung von symmetrischem Diphenyl-äthylenoxyd, und zwar entsteht aus jedem der beiden bekannten stereoisomeren Diphenyl-oxäthylaminen²⁾ je ein besonderes Oxyd; von ihnen stellt das eine das racemische Gemisch, das andere die nicht spaltbare Mesoform dar.

Diphenyl-äthylenoxyd, Schmp. 69°.

Das von H. Goldschmidt und N. Polonowska³⁾ durch Reduktion des Benzoinoxims gewonnene Diphenyl-oxäthylamin vom Schmp. 161°

¹⁾ Rabe und Schneider, Ann. d. Chem. **365**, 377 [1909].

²⁾ Diese Berichte **20**, 492 [1887]; **21**, 488 [1888]; **28**, 2523 [1895]; Ann. d. Chem. **307**, 113 [1899]; **337**, 320 [1904].

³⁾ Diese Berichte **20**, 492 [1887].