

Mengen beim Erkalten der schwach gelblichen Flüssigkeit in Form glänzender, farbloser Kryställchen ausfallen.

Die neue Verbindung läßt sich aus viel siedendem Benzoylchlorid umkrystallisieren; sie wird auch von anderen hochsiedenden Lösungsmitteln, aber meist nicht ganz unverändert, aufgenommen und liefert dann charakteristische Farbenreaktionen, so mit Naphthalin, Reten, Phenanthren und Fluoren rosenrote bis blaurote, mit Nitrobenzol blaugrüne Lösungen.

Die Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; beim Erwärmen nimmt sie die nach der Gleichung $C_{12}O_9 + 3H_2O = C_{12}H_6O_{12}$ berechnete Menge Wasser auf und geht in Mellitsäure über, die so in ausgezeichneter Reinheit erhalten wird.

0.3141 g Sbst. addierten 0.0564 g Wasser. Ber. 0.0589 g.

Das Kohlenoxyd $C_{12}O_9$ läßt sich bei 160° unverändert trocknen. Es ist nicht hygroskopisch und sehr beständig. Auf Temperaturen über 320° erhitzt färbt es sich dunkel und versprüht bei weiterem Erhitzen auf dem Spatel unter Erglühen und verbrennt schließlich mit rußender, dunkelroter Flamme. Im Vakuum ist es sublimierbar.

$C_{12}O_9$. Ber. C 50.0, H 0.0.

Gef. » 50.0, » 0.28.

Molekulargewicht durch Titration.

Mol.-Gew. Ber. 288. Gef. 293, 293.

Weitere Angaben über diese interessante Substanz wird unsere bereits einmal angekündigte¹⁾ ausführliche Mitteilung über die Derivate der Mellitsäure bringen.

Prag, Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

98. Fritz Welgert: Über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung.

(Eingegangen am 25. Februar 1913.)

Die Aktivierung des gasförmigen Sauerstoffs durch Belichtung kann auf dreierlei Weise geschehen:

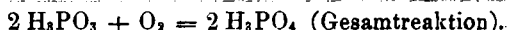
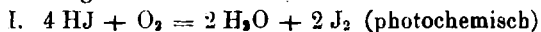
1. Der Sauerstoff selbst ist lichtempfindlich. Nur in diesem Fall kann man von einer eigentlichen »Aktivierung« sprechen.
2. Der oxydable Stoff ist lichtempfindlich.
3. Ein zugesetzter, an der eigentlichen chemischen Reaktion unbeteiligter Stoff macht den Vorgang lichtempfindlich. In diesem Fall spricht man von einer Sensibilisierung.

¹⁾ B. 45, 3676 [1912].

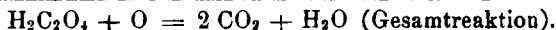
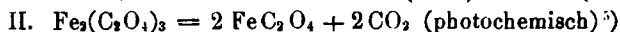
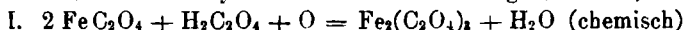
Da nach dem Grotthuss'schen Absorptionsgesetz die Strahlung nur dann chemisch wirken kann, wenn sie von dem lichtempfindlichen Bestandteil des chemischen Systems absorbiert wird, kann der Fall 1 nur in dem vom Sauerstoff absorbierten Spektralgebiet, also im Ultraviolett in der Gegend von $200\ \mu\mu$, eintreten. Die Fälle 2 und 3 sind auch in anderen, also auch im sichtbaren Spektralgebiet zu realisieren und ihr Empfindlichkeitsgebiet ist in erster Linie von dem Absorptionsspektrum des lichtempfindlichen Bestandteils abhängig.

Die meisten photochemischen Sauerstoffreaktionen gehören zu Fall 2¹⁾: Beispiele hierfür sind die Oxydationen der Farbstoffe, des Chinins, der Aldehyde und die vielfachen photochemischen Autoxydationserscheinungen, die besonders in der letzten Zeit von Ciamician und Silber²⁾, Suida³⁾ und anderen untersucht wurden.

Bei den Sensibilisationen, die offenbar in den meisten Fällen als photochemische Übertragungskatalysen zu deuten sind, wird intermediär der Sauerstoff entweder photochemisch aufgenommen und rein chemisch an den oxydablen Stoff abgegeben, oder chemisch aufgenommen und photochemisch abgegeben. Ein Beispiel für die erste Gruppe ist nach Luther und Plotnikow⁴⁾ die Oxydation der phosphorigen Säure bei Gegenwart von Jodwasserstoff:



Für die andere Gruppe sind als Beispiele die zahlreichen photochemischen Oxydationen bei Gegenwart von Eisensalzen zu nennen, unter denen nur die Oxydation der Oxalsäure angeführt sei⁵⁾:



Die wahren Sauerstoffaktivierungen im Ultraviolett spielen bei der photochemischen Wasser-⁶⁾, Kohlendioxyd-⁷⁾ und SO_3 -Bildung⁸⁾

¹⁾ Von Winther (Zeitschr. f. wiss. Photogr. 9, 230 [1911]) wurde die Allgemeingültigkeit des Falles 2. angenommen.

²⁾ Ciamician und Silber, B. 45, 38 [1912]; 46, 417 [1913].

³⁾ Suida, M. 33, 1173, 1255 [1912].

⁴⁾ Luther und Plotnikow, Ph. Ch. 61, 516 [1908].

⁵⁾ Auch bei diesem Teilvorgang ist der oxydable Stoff lichtempfindlich. Das Oxydationsmittel ist aber nicht Sauerstoff, sondern Ferrion.

⁶⁾ Coehn, B. 43, 880 [1910]; Nernst-Festschrift S. 136 [1912]; Andrejew, ZK. 43, 1342 [1911]; C. 1912, I 397.

⁷⁾ Chapman, Chadwick, Ramsbottom, Soc. 91, 942 [1907].

⁸⁾ Coehn und Becker, Ph. Ch. 70, 106 [1909].

im gasförmigen System eine Rolle. Einige hier kurz mitzuteilende Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Ozons sind vielleicht für den Mechanismus dieser Vorgänge von Interesse.

Die Versuche führten zur Bestätigung einer schon früher ausgesprochenen Vermutung, daß die Reaktionen des Ozons in ähnlicher Weise lichtempfindlich sind, wie die Reaktionen des Chlors¹⁾. Um diese photochemischen Ozon-Reaktionen ohne Störungen zu untersuchen, mußte in einem Spektralgebiet gearbeitet werden, in welchem nur das Ozon und nicht der stets gleichzeitig anwesende Sauerstoff absorbiert wird, da sonst durch die Ozonisierung des Sauerstoffs die Versuchsbedingungen verwickelter werden. Dies ist durch Verwendung einer Quarz-Quecksilberlampe zu realisieren, deren Strahlen vor Eintritt in die Verschußplatte des eigentlichen Bestrahlungsgefäßes eine Luftschicht zu passieren hatten. Auf diese Weise konnten nur die von Ozon stark absorbierbaren Strahlen der Wellenlänge 256 μ die Quarzplatte passieren und ein Versuch zeigte, daß unter diesen Bedingungen reiner Sauerstoff nicht merklich ozonisiert wurde.

Die Versuchsanordnung war ähnlich wie die früher bei der Untersuchung der Zersetzung des Ozons im ultravioletten Licht benutzte²⁾, nur mußte Sorge getragen werden, dem Ozon vor Eintritt in den Apparat ein anderes reaktionsfähiges Gas zuzumischen. Bisher wurden die Versuche nur mit Wasserstoff ausgeführt, der nach Schönbein³⁾ mit Ozon nicht merklich reagiert. Die Gase waren schwefelsäuretrocken und innerhalb des Bestrahlungsgefäßes waren Schälchen mit konzentrierter Schwefelsäure angebracht, welche das gebildete Wasser absorbierten. Da die Anfangskonzentration des Ozons nicht wie bei den reinen Ozonversuchen³⁾ aus dem titrimetrisch bestimmten Endgehalt und der manometrisch bestimmten Volumänderung ermittelt werden konnte, ließ man das Gemisch von ozonisiertem Sauerstoff und zugemischtem, elektrolytischem Wasserstoff nach dem Austritt aus dem Bestrahlungsgefäß in ein mit Hähnen verschließbares Pipettengefäß strömen, dessen Inhalt sofort nach der Füllung auf Ozon und Wasserstoff analysiert wurde. Nach der Belichtung wurde der Inhalt des Bestrahlungsgefäßes in derselben Weise analysiert. Die genaue Versuchsanordnung soll in der demnächst erscheinenden Dissertation von Hrn. Böhm beschrieben werden, der sich speziell mit der quantitativen Untersuchung des Problems beschäftigt hat.

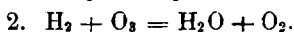
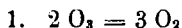
Mehrere Stichproben zeigten, daß sich bei der Belichtung des ruhenden Gasgemisches keine Spur Wasserstoffsuperoxyd bildete, was

¹⁾ Weigert, Chem. Lichtwirkungen, S. 58, Stuttgart 1911.

²⁾ Weigert, Ph. Ch. 80, 67, 78 [1912].

³⁾ Dammer, Handbuch der anorg. Chemie I, 406.

nach den Versuchen von Coehn¹⁾ auch zu erwarten war. Es konnten daher in dem Reaktionsgefäß nur zwei Reaktionen stattfinden:



Man hatte in den analytischen Ozonbestimmungen und in der Messung der Volumveränderung die nötigen Daten um den Betrag der ersten und zweiten Reaktion festzustellen. Die Wasserbestimmung wurde im wesentlichen zur Kontrolle ausgeführt, ob das Mischungsverhältnis im Reaktions- und Pipettengefäß dasselbe war.

Während bei Dunkelversuchen nur eine äußerst langsame Wasserbildung eintrat, setzte die Reaktion bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht sofort sehr heftig ein, und in zwei Minuten war in den meisten Fällen etwa ein Drittel des anfänglich vorhandenen Ozons verschwunden. Die Reaktion verlief bei Gegenwart von Wasserstoff bis 10 mal schneller als wenn ein gleich konzentriertes Ozon-Sauerstoffgemisch ohne Wasserstoff bestrahlt wurde. Dieses Plus ist aber nicht allein durch ein starkes Hervortreten der zweiten Reaktion bedingt. In der folgenden Tabelle sind einige Versuche eingetragen. Es bedeutet O_3 den Prozentgehalt an Ozon, H_2 den Gehalt an Wasserstoff, $d\text{O}_3$ die Gesamtabnahme der Ozonmenge in ccm, $d\text{H}_2$ die Abnahme der Wasserstoffmenge in ccm in 2 Minuten. Bei sehr großem Wasserstoffüberschuß sind die beiden Volumina praktisch gleich, d. h. die Reaktion findet nur nach Gleichung 2 statt. Bei höheren Ozonkonzentrationen nimmt aber $d\text{O}_3$ immer mehr auf Kosten der ersten Reaktion zu.

O_3 %	H_2 %	$d\text{O}_3$	$d\text{H}_2$	O_3 %	H_2 %	$d\text{O}_3$	$d\text{H}_2$
0.36	15	0.24	0.23	6.2	—	0.45	—
0.20	67	0.55	0.59 ²⁾	4.7	4.6	1.98	0.25
0.48	67	0.47	0.51 ²⁾	6.1	15	3.55	0.69
0.57	67	0.50	0.43	6.2	25	3.7	0.95
0.62	67	0.69	0.57	6.6	33	4.33	1.30
0.75	67	1.08	0.87	6.2	50	4.5	1.74
0.61	93	0.76	0.64	4.1	67	4.00	2.97

Die quantitativen Ergebnisse zeigen, daß beim Vergleich von Gasgemischen variabler Ozon- aber gleicher Wasserstoff-Konzentration unter gleichen Bestrahlungsbedingungen die gesamte zersetzte Ozonmenge proportional der Ozonkonzentration zunimmt, die oxydierte Wasserstoffmenge sich aber asymptotisch einem oberen Grenzwert

¹⁾ Coehn, Nernst-Festschrift S. 165.

²⁾ Die Abweichungen sind durch Versuchsfehler zu erklären.

nähert, der bei um so niederen Ozonkonzentrationen erreicht wird, je geringer die Wasserstoffkonzentration ist. Der Grenzwert ist annähernd der Wasserstoffkonzentration proportional¹⁾.

Die Besprechung dieser Resultate und der Beschleunigung der Reaktion durch die Gegenwart von Wasserstoff soll später geschehen. Hier sollte nur auf die Tatsache hingewiesen werden, daß die Wasserstoffoxydation durch Ozon photochemisch äußerst empfindlich ist. Dies läßt den Rückschluß zu, daß bei der Aktivierung des Sauerstoffs durch ultraviolette Strahlen nicht eine, sondern zwei photochemische Reaktionen beteiligt sind. Bei der Wasserbildung aus H_2 und O_2 findet in den kurzwelligen ultravioletten Strahlen zunächst eine Ozonisierung des Sauerstoffs statt, und in den längerwelligen wird die Vereinigung des Ozons mit Wasserstoff beschleunigt. Wenn man schließlich die photochemische Wasserdampf-Dissoziation betrachtet, so ist der definitive Endzustand durch die Konkurrenz von vier photochemischen Reaktionen bedingt, die in drei verschiedenen Spektralgebieten lichtempfindlich sind:

1. $H_2O = H_2 + O$ im kurzwelligsten Ultraviolett (von H_2O abs.),
2. $3O_2 = 2O_3$ im mittleren Ultraviolett (von O_2 absorbiert),
3. $O_3 + H_2 = H_2O$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{im langwelligen Ultraviolett (von } O_3 \text{ abs.)} \\ 2O_3 = 3O_2 \end{array} \right.$

Die nicht einfachen Verhältnisse, die Coehn bei der Untersuchung dieses stationären Zustandes aufgefunden hat, sind daher wohl verständlich²⁾.

Die Lichtempfindlichkeit des Ozons ist nicht auf seine Reaktion mit Wasserstoff beschränkt, denn Clausmann³⁾ hat beobachtet, daß auch Kohlenoxyd durch Ozon im Sonnenlicht schneller zu Kohlendioxyd oxydiert wird als im Dunkeln. Die photochemische Chlorknallgas-Vereinigung und Phosgenbildung haben also ihre vollkommenen Analoga in den beiden genannten Ozonreaktionen.

Doch auch der Stickstoff scheint durch Ozon bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oxydiert zu werden. F. Fischer und Hene haben nämlich in ihrer kürzlich mitgeteilten Untersuchung über den

¹⁾ Wenn der Grenzwert erreicht ist, könnte man die Geschwindigkeit der Wasserbildung im Licht durch die Gleichung

$$\frac{dH_2O}{dt} = K(H_2)$$

darstellen. Dieser Ausdruck ist aber bei niedrigen Ozonkonzentrationen noch nicht gültig.

²⁾ l. c.

³⁾ Clausmann, C. r. 150, 1322 [1910]; Bl. [4] 7, 827 [1910].

Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen¹⁾ besonders durch die Versuche mit gefunkten Gasen nachgewiesen, daß eine Sauerstoffaktivierung bei der Reaktion beteiligt ist. Außerdem weisen sie darauf hin, daß die Oxydation des Stickstoffs durch Ozon zu Stickoxyd ein exothermer Vorgang ist. Diese beiden Gase reagieren aber unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mit einander. Nach der in der letzten Mitteilung wiedergegebenen Versuchsanordnung der HHrn. Fischer und Hene liegen aber die Bedingungen für eine photochemische Reaktion ganz besonders günstig, da die Vereinigung des in einer Quarzcapillare gefunkten und daher ozonisierten Sauerstoffs mit dem Stickstoff in unmittelbarer Nähe des intensiven Kondensator-Funkens stattfindet. Im Hochspannungsbogen selbst wirken die ultraviolett Strahlen ungeschwächt, ohne irgendwelche absorbierenden Materialien wie Quarz passiert zu haben. Es scheint daher, daß auch photochemische Tatsachen bei der Theorie der Luftverbrennung zur Erklärung der Abweichungen des Gleichgewichts von der thermodynamisch zu erwartenden Lage heranzuziehen sind.

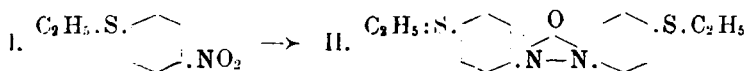
Berlin, Chemisches Institut der Universität.

**99. K. Brand und A. Wirsing: Über Thiophenole. III:
Über *p,p'*-Azophenyl-methyl- und *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid.**

(Eingegangen am 24. Februar 1913.)

Vor kurzer Zeit haben wir in diesen Berichten²⁾ eine Untersuchung über *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid und seine Derivate veröffentlicht, die wir inzwischen ergänzt und auf *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid ausgedehnt haben. Die hierbei erhaltenen Resultate teilen wir im Folgenden mit.

Das schon von Blanksma³⁾ dargestellte *p*-Nitro-phenyl-äthylsulfid (I) erhielten wir aus *p*-Nitrophenylmercaptan-natrium und Bromäthyl. Beim Kochen mit methylalkoholischem Natron geht es in *p,p'*-Azoxyphenyl-äthyl-sulfid (II) über, das in seinen Eigenschaften dem *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid ähnelt:



Auch beim Schmelzen von *p,p'*-Azoxyphenyl-äthylsulfid bleibt die Erscheinung der flüssigen Krystalle aus, die Gattermann und

¹⁾ F. Fischer und E. Hene, B. **45**, 3652 [1912]; **46**, 603 [1913].

²⁾ B. **45**, 1757 ff. [1912].

³⁾ R. **20**, 400; s. a. L. Gattermann, C. **1913**, I, 255; A. **893**, 215 ff.