

Folgende Berechnung wollen wir unter den schon früher gemachten Vorbehalten mitteilen, da sie für unsere weiteren Versuche begleitend ist: Ein S-Gehalt von 0.38% in einem Präparat von $I_f = 182$ würde unter Voraussetzung, daß der Schwefelgehalt der aktiven Saccharase zugeschrieben werden kann, einem S-Gehalt von 0.48% eines Präparates von $I_f = 230$ entsprechen. Falls dieser S-Gehalt einem Atom Schwefel entspricht, so berechnet sich das Verbindungsgewicht des Saccharase-Moleküls zu 6700. Dieser Wert ist etwas höher als diejenigen Zahlen, welche aus den Vergiftungsversuchen mit Silbersalz, mit Brom und aus der Analyse einer Silberfällung (»Silber-saccharase«) erhalten wurden.

Folgende Zusammenstellung enthält die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Verbindungsgewichte:

Silber-Inaktivierung ¹⁾	4000—5000
Analyse der Silberfällung ²⁾	5000—6000
Brom-Inaktivierung ³⁾	4000—5000
S-Gehalt	6000—7000.

Wenn auch, wie wiederholt bemerkt, die Berechnungsweisen, welche diesen Zahlen zugrunde liegen, viel Hypothetisches enthalten, so ist die Übereinstimmung der Größenordnung doch bemerkenswert. Im besonderen muß natürlich berücksichtigt werden, daß die Berechnung sich auf die Annahme $I_f = 230$ für reine Saccharase gründet. Hierbei ist ferner nicht nur eine unbewiesene Annahme über die Grenze der Reinigung gemacht, sondern auch vorausgesetzt, daß die Aktivität im wesentlichsten auf der Aktivität einer einzigen Saccharase-Molekülarart von maximaler Aktivität beruht. Abgesehen hiervon, bleibt natürlich die Möglichkeit offen, daß die Saccharase mehr als 1 Atom S enthält.

60. Alfred Coehn und Heinrich Tramm: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge, II.: Das Verhalten trocknen Knallgases.

(Eingegangen am 28. Dezember 1922.)

In der ersten Mitteilung⁴⁾ war gezeigt worden, daß ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff nach so weitgehender Entfernung von Feuchtigkeitsspuren, daß es am Funken weder explodiert, noch auch nur sich entzündet, von ultravioletter Licht mit derselben Geschwindigkeit vereinigt wird wie ein feuchtes Gemisch.

Die Rolle des Wasserdampfes bei der Dunkelreaktion kann auch nach den Untersuchungen von Wieland⁵⁾ und von v. Wartenberg⁶⁾ nicht als aufgeklärt gelten. Denn — wie in der Dissertation von H. Tramm in ausführlicherer Darlegung gezeigt wird — ist einerseits bei hoher Temperatur die Bildung der als Zwischenkörper angenommenen Ameisensäure nur in minimaler Menge möglich und kann andererseits ein Gemisch von Ameisensäure und Sauerstoff . . . , das nach der Annahme der genannten Autoren Träger der Explosion sein soll, . . im Funken überhaupt nicht

¹⁾ Euler und Myrbäck, Sv. Kem. Tidskr. 34, Nr. 12 [1922].

²⁾ Euler und Josephson, B. 56, 446 [1923].

³⁾ Euler und Josephson, II. 125 [1923].

⁴⁾ B. 54, 1148 [1921].

⁵⁾ B. 45, 679, 2606 [1912].

⁶⁾ B. 53, 2192 [1920].

zur Explosion oder zur Entzündung gebracht werden. Welches aber auch immer hier die Rolle des Wasserdampfes sein mag, bei der Vereinigung des Kohlenoxyd-Knallgases im ultravioletten Licht ist sie ausgeschaltet.

Für die Erkenntnis des Mechanismus photochemischer Vorgänge erscheint es von Bedeutung, ob auch in anderen Fällen die zu gleichem Endprodukt führenden Reaktionswege im Licht und im Dunkeln sich auf dieselbe Art als verschieden erweisen.

Unter den Angaben, die Baker¹⁾ über den Einfluß der Trocknung auf chemische Vorgänge macht, ist vielleicht die merkwürdigste, daß trockner Wasserstoff und Sauerstoff bei der Temperatur des schmelzenden Silbers nicht mehr explodieren. Er steht damit in Widerspruch zu Viktor Meyer und zu Dixon, die einen Einfluß der Feuchtigkeit auf die Reaktion in Abrede stellen. Besonders auffallend erscheint die Angabe Bakers, daß in zwei von seinen Versuchen das Knallgas in dem am Bunsen-Brenner zur Rotglut erhitzten Glasrohr zwar nicht explodierte, aber sich langsam vereinigte. Besteht doch nach der ersten Spur von Vereinigung nicht mehr die mit so großer Sorgfalt geschaffene Bedingung für das Ausbleiben der Explosion. Angaben über Versuche zur Wiederholung von Bakers Experiment finden sich in der Literatur nicht.

War solche Wiederholung an sich von Interesse, so würde überdies eine Bestätigung von Bakers Ergebnis die Möglichkeit zum Vergleich des thermischen und photochemischen Reaktionsablaufs bieten. Die Vereinigung der ohne besondere Vorsichtsmaßregeln über Phosphorpentoxyd getrockneten Gase im ultravioletten Licht ist bereits früher²⁾ untersucht worden.

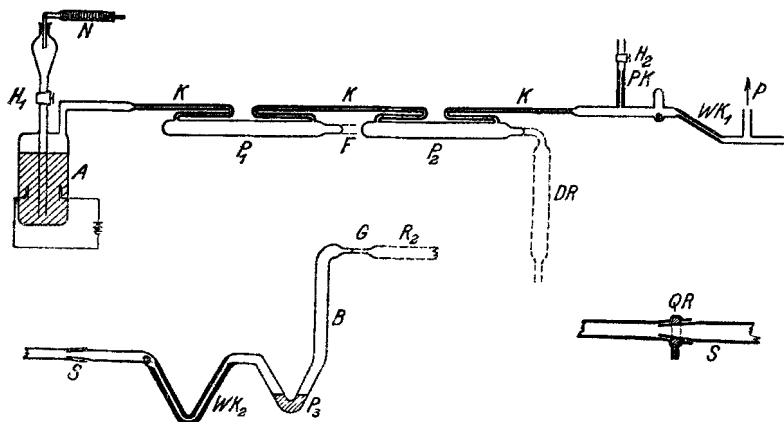
Zur Ausführung seines Versuchs macht Baker neben dem Hinweis, daß man Jenaer, nicht gewöhnliches Glas verwenden müsse, die einzige bemerkenswerte Angabe, daß er sein Knallgas, um jede Spur von Kohlensäure auszuschließen, durch Elektrolyse von reinstem, 15-mal umkristallisiertem Bariumhydroxyd hergestellt habe. Dies wurde unter Benutzung von Leitfähigkeitswasser in einer von H. Tramm näher beschriebenen Apparatur wiederholt.

Zur Elektrolyse diente die im oberen Teil der Fig. 1 dargestellte Vorrichtung, an die mit dem Schliff S das aus Jenaer Glas bestehende Prüfungsrohr B angesetzt werden konnte. Nach sorgsamster Reinigung, deren Einzelheiten in der Dissertation beschrieben sind, wurde schließlich trockne und kohlensäurefreie Luft durch den ersten, beim Schliff S endigenden Teil des Apparates gesaugt, erst dann der Hahn H₂ gefettet und die Capillare WK₁ geschlossen, indem Woodsches Metall in ihr zum Schmelzen gebracht wurde. Dann wurde das Rohr P₁ mit Phosphorpentoxyd gefüllt und bei F zugeschmolzen, darauf in das Rohr P₂ aus einem Ansatz DR reinstes Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrom eindestilliert und ebenfalls geschlossen. Wieder wurde trockne kohlensäurefreie Luft hindurchgesaugt und A mit der Barytlauge gefüllt. Das Knallgas durchstrich dann bei 0.3 Amp in langsamem, durch die Capillaren K gleichmäßig gemachtem Strome während mehrerer Tage den Apparat und entwich bei H₂ in die Atmosphäre, deren Eindringen durch die bei PK angedeutete, in Wahrheit 75 cm lange Capillare verhindert war. Während dessen wurde das Jenaer Rohr B mit dem fettfreien Schliff S von besonderer Konstruktion angesetzt. Nachdem es im trocknen Sauerstoffstrom längere Zeit auf Rotglut erhitzt war, wurde aus dem Ansatz R₂ Phosphorpentoxyd eindestilliert und bei P₃

¹⁾ Soc. 81, 4000 [1902].

²⁾ A. Coehn, B. 43, 880 [1910]; A. Coehn und G. Grote, Nernst-Festschrift 1912, 136.

gesammelt, während die Wände von B durch Erhitzen des oberen Teils von jeder Spur davon frei gehalten wurden. Dann wurde bei G abgeschmolzen, das Rohr B durch P auf ein Vakuum von 10 mm gebracht, bei P die Vakuumleitung abgeschmolzen und endlich die Capillare WK₁ durch Erwärmen des darüber liegenden Woodschen Metalls geschlossen und oberhalb des Metallverschlusses abgeschmolzen.



Drei so hergestellte Röhren mit trockenem Knallgas wurden 3 Wochen im Dunkeln aufbewahrt. Sodann wurden sie wagerecht in ein Stativ eingespannt und mit einem Teclu-Brenner erhitzt. Sie gelangten auf Rotglut, ohne daß irgend etwas zu bemerken war. Erst nachdem sie 10—15 Sekunden rotglühend gewesen waren, zeigte sich eine schwache Reaktion, indem ein Flämmchen das 15 cm lange Rohr in etwa $\frac{1}{4}$ Sekunde durchlief. Eine Detonation trat nicht ein. Alle drei Röhren verhielten sich gleich. Ein mit feuchtem, unreinem Knallgas gefülltes abgeschmolzenes Rohr dagegen wurde unter starkem Knall zertrümmert.

Es bestätigt sich also, daß in sehr trockenem Knallgas erst bei Rotglut eine langsame Wasserbildung einsetzt, daß das Knallgas aber auch dann sich nicht verhält wie solches, das von vornherein Spuren von Feuchtigkeit enthält. Die Deutung liegt offenbar darin, daß das in der verbrennenden Schicht entstehende Wasser nicht rasch genug in noch reaktionsträge Schichten gelangt, um die Reaktionswärme bis zur Erzeugung der Explosionswelle ansteigen zu lassen: Das Wasser ist in der verbrannten, nicht in der verbrennenden Schicht enthalten.

Das gefundene Verhalten gibt die Möglichkeit zu einem Vergleich mit dem Verhalten im ultravioletten Licht. Dazu wurde das im Schliff S sich ansetzende Prüfungsrohr B aus Quarzglas angefertigt. Das wie vorher eingefüllte trockne Knallgas wurde wieder 3 Wochen über Phosphorpentoxyd im Dunkeln aufbewahrt. Sodann wurde es gleichzeitig mit drei Quarzglasröhren, welche feuchtes Knallgas enthielten, dem Licht einer aufrecht stehenden Heraeus'schen Quarzlampe ausgesetzt. Das Ergebnis war, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Röhren die gleiche war: Nach 5-stündiger Belichtung betrug die Vereinigung überall ca. 20 %.

Das Ergebnis ist also dasselbe wie bei der Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff: Gasgemische, die leicht zu heftigster Reaktion veranlaßt werden können, deren Reaktionsfähigkeit aber durch weitgehende Trocknung nahezu zum Verschwinden gebracht wird, reagieren im ultravioletten Licht bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Feuchtigkeit mit derselben Geschwindigkeit.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts, November 1922.

61. Alfred Coehn und Heinrich Tramm: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge, III.: Die Wirkung der Trocknung auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.

(Eingegangen am 28. Dezember 1922.)

Um aus dem Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetz $n = \frac{Q}{h\nu}$ die Zahl der Moleküle angeben zu können, die nach Aufnahme einer Menge Q strahlender Energie von der Schwingungszahl ν sich chemisch verändert findet..., ist sowohl die Kenntnis des primären photochemischen Vorganges wie auch die Kenntnis der sich anschließenden, zum gemessenen Endprodukt führenden, erforderlich. Erweist sich bei einem photochemischen Vorgange Feuchtigkeit von bestimmendem Einfluß, indem weitgehende Trocknung den Vorgang hemmt, so liegt es nahe, im Reaktionsmechanismus eine Zwischenstufe zu suchen, bei welcher das Wasser beteiligt ist. Es erscheint daher für die Diskussion solcher Vorgänge vom Standpunkte des Äquivalentgesetzes geboten, zu entscheiden, ob ihr Zustandekommen an die Anwesenheit von Feuchtigkeit gebunden ist oder nicht. In der Literatur finden sich darüber widersprechende Angaben, und gegen diejenigen, welche eine starke Hemmung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit bei weitgehender Trocknung behaupten, wird der Einwand erhoben, daß durch die Anwesenheit chemischer Trockenmittel reaktionshemmende Substanzen in das System gelangt seien, und daß deren Anwesenheit, nicht die Abwesenheit des Wasserdampfes den Grund der Reaktionsträgheit gebildet habe.

Umstritten in dieser Beziehung ist der wohl am häufigsten untersuchte photochemische Vorgang, die Vereinigung des Chlor-Knallgases. Gerade die sorgfältigsten Untersuchungen der letzten Zeit haben hier zu einander widersprechenden Angaben geführt. Mellor und Russell¹⁾ teilen mit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Chlor-Knallgas durch Trocknung über Phosphorpentoxyd stark herabgesetzt wird, so daß das Gemisch im Sonnenlicht nicht mehr explodiert, sondern sich nur langsam vereinigt. Bodenstein und Dux²⁾ dagegen finden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlor-Knallgases unverändert bleibt, wenn der Druck des Wasserdampfes von 2.3 mm bis auf 0.004 mm herabgesetzt wird. Sie schreiben das Ergebnis von Mellor und Russell der verzögernden Wirkung des Sauerstoffs zu, der von Phosphorpentoxyd bei seiner Destillation im Sauerstoffstrom absorbiert und dann an das darüber aufbewahrte Chlor-Knallgas abgegeben wird. Sie lassen die Frage offen, ob eine noch weitere Herab-

¹⁾ Soc. 61, 1279 [1902].

²⁾ Ph. Ch. 85, 297 [1913].