

0.1209 g Sbst.: 0.3619 g CO_2 , 0.064 g H_2O . — 0.1834 g Sbst.: 10.3 ccm N (24°, 723 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. C 81.7, H 5.53, N 5.96.

Gef. » 81.64, » 5.8, » 5.97.

Mit der eingehenden Untersuchung der hier beschriebenen Basen sind wir beschäftigt und werden später darüber berichten.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1901.

393. Joh. Pinnow:

Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Sensibilatorenwirkung.

[Vorgetragen in der Sitzung am 24. Juni vom Verfasser.]

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

In einer kurzen Notiz¹⁾ wurde mitgetheilt, dass Substanzen, welche bekanntermaassen sich im Lichte zersetzen, die Fluorescenzhelligkeit von Lösungen des Fluoresceins, Acridinsulfats, Chininbisulfats, Anthracens, β -Naphthylamins vermindern, und dass andererseits solche Körper, welche das Fluorescenzlicht schwächten, bei der folgenden Prüfung sich als lichtempfindlich erwiesen. Weil indessen nur die Verbindungen lichtempfindlich sind, welche Licht absorbiren, so gab diese Beobachtung ein Mittel an die Hand, farblose Präparate, zumal der Kohlenstoffchemie, unter geringem Substanzaufwand und ohne umfangreichen Apparat auf Lichtabsorption zu prüfen.

Schon seit langem²⁾ weiss man, dass Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoff die Fluorescenz des Chininbisulfats herabsetzen bezw. vernichten. Salzsäure oxydirt sich im Sonnenlicht nach Backeland³⁾ und L. L'Hôte⁴⁾; die photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs ist zumal von Berthelot⁵⁾ und Bodenstein⁶⁾ studirt worden. Die Fähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren, Licht zu absorbiren, dürfte deshalb über allem Zweifel erhaben sein und das Chinin in dem Gemisch die Rolle eines Vermittlers, eines optischen Sensibilators, spielen. Indessen bemerkt Knoblauch⁷⁾ über die Ent-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 63, 239 [1901].

²⁾ Hartley, Proc. Chem. Soc. 1892, 188.

³⁾ Bull. de l'Acad. royale Belg. 1886.

⁴⁾ Ann. chim. anal. appl. 5, 208 [1900]. ⁵⁾ Compt. rend. 127, 143 [1898]

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 23 [1897].

⁷⁾ Wiedemann's Ann. 54, 217.

leuchtung nur als Ionen fluorescirender Verbindungen, zu welchen, wenn überhaupt ein Körper, das Chininbisulfat zu rechnen wäre: »Auf die Veränderung des Dissociationsgrades dürften die meisten in der Literatur angegebenen Aenderungen der Helligkeit fluorescirender Lösungen bei Zusatz von Säuren oder Basen zurückzuführen sein«. Wird diese Erklärung auf die Combination Chininbisulfat-Jodwasserstoff angewandt, so ist nicht einzusehen, weshalb nicht auch Schwefelsäure die Fluorescenz vermindern soll, und noch viel weniger, weshalb Schwefelsäure, wie ein besonderer Versuch gelehrt hat, die durch Jodwasserstoff stark beeinträchtigte Fluorescenz wieder ein wenig aufbessert. Das Gleiche gilt vom Acridin. Im Einklange mit dieser Beobachtung wirkt Chininbisulfat bisweilen, Acridin stets auf Jodwasserstoff als optischer Sensibilator, und diese Wirkung wird eingeschränkt oder vernichtet durch Zugabe von Schwefelsäure. Denn nunmehr wird eine grössere Lichtmenge als Fluorescenzlicht diffus reflectirt und geht für die Zersetzung verloren. Die Verminderung des Fluorescenzlichtes beruht also auf der Lichtabsorption des Jodwasserstoffs.

Gegen die ausschliessliche Verwerthung der vom Jodwasserstoff beschlagnahmten Lichtenergie für einen chemischen Process spricht der geringe Umfang desselben und gegen die alleinige Umwandlung in Wärme die sensibilatorische Wirkung des Chinins und Acridins. Bei diesen Combinationen wie bei der Belichtung einzelner Substanzen findet man, dass nur ein sehr geringer Bruchtheil der Lichtenergie für chemische Processe in Frage kommt.

Versuchsanordnung und Uebelstände des Verfahrens.

Statt der für jeden Versuch frisch darzustellenden Jodwasserstoffsäure belichtete ich in directem Sonnenlicht verdünnte Lösungen von Jodkalium und Mineralsäure in gleich weiten Probirgläsern, welche in Gestellen postirt waren, die ich mir aus einem Holzblock mit zwei seitlichen Pflöcken und Draht angefertigt hatte. Die Verwendung gewöhnlicher Probirglasgestelle hatte Unregelmässigkeiten in der Belichtung zur Folge. Die Gläser wurden in gleichen, von der Gesamtversuchsdauer abhängigen Zeiträumen umgesetzt. Anderenfalls erlitten die in der Mitte befindlichen Lösungen, durch das von den Hinterwandungen der beiderseits flankirenden Röhrchen reflectirte Licht getroffen, eine stärkere Zersetzung. Trotz dieser Vorsichtsmaassregel kann die Brauchbarkeit der Versuche, nämlich durch zeitweise Bewölkung, beeinträchtigt werden.

Das ausgeschiedene Jod wurde mit $\frac{1}{1000}$ -Thiosulfatlösung in einem hohen, 2.5 cm weiten, mit eingeriebenem Glasstopfen versehenen Gefässe (ohne Halsverengung) titirt. Dieses Verfahren ist

wie die nachstehenden Versuche lehren, durchaus zulässig, sofern man sich löslicher Stärke bedient, bei gedämpftem Lichte arbeitet und gegen Ende der Titration die Flüssigkeit der Länge nach gegen einen weissen Hintergrund betrachtet. Die Titrationsdauer ist ohne Einfluss auf das Resultat; doch setzte ich stets der Färbung entsprechend gleich eventl. mehrere ccm Thiosulfat zu. Durchschütteln der Länge nach vermehrte die Jodausscheidung nicht. Selbst eine durch einen letzten Tropfen $\frac{1}{1000}$ -Thiosulfatlösung entfärbte Lösung von 10 g Jodkalium und 73 g Schwefelsäure im Liter scheidet in der ersten Minute kein Jod wieder aus; nur ausnahmsweise kamen concentrirtere und daher zersetzlichere Lösungen in Betracht. Vier Proben der gleichen belichteten Jodwasserstofflösung verbrauchten 5.46, 5.56, 5.5 und 5.52 ccm $\frac{1}{1000}$ -Thiosulfat; den Proben II und III waren gleich anfangs 4.5 bzw. 5.3 ccm Thiosulfat beigemischt worden, während Versuch IV absichtlich verzögert wurde.

Die folgenden beiden Versuchsreihen zeigen die Bedeutung gleicher Weite der Probirröhren. Belichtet wurden während 2 Stunden bei wechselndem Lichte je 20 ccm, enthaltend 5 g Jodkalium und 36.9 g Schwefelsäure im Liter; die Röhren wurden nach je 10 Minuten umgesetzt.

Schichthöhe von 20 ccm in mm	134.5	113.5	139.5	117.5	131
Verbrauch an ccm $\frac{1}{1000}$ -Thiosulfat	5.3	4.75	5.66	4.84	5.46

45 Minuten belichtet bei wolkenlosem Himmel; umgesetzt nach je 7 Minuten.

Schichthöhe	123.5	133	107	130	117	132.5
Titer	6.7	6.83	6.63	6.86	6.66	6.9

In der Zersetzung verdünnter Jodwasserstoffsäure im Lichte und Bestimmung der ausgeschiedenen Jodmengen ist ein Mittel gegeben, Gefässe auf photochemische Gleichwertigkeit zu prüfen, natürlich nur bezüglich der Strahlen, welche den Jodwasserstoff zersetzen unter Berücksichtigung des Verhältnisses, in welchem die verschiedenen Strahlengattungen einwirken.

Die durch Erwärmung bedingten Störungen dürften für die verschiedenen Flüssigkeiten gleich gross ausfallen. Zwei Lösungen, die je 5 g Jodkalium und 14.76 bzw. 36.88 g (10 bzw. 25 Äquivalente) Schwefelsäure im Liter enthielten, hatten nach Belichtung

von 9 Uhr 45 Min. bis 12 Uhr 45 Min. am 12. April die Temperatur 19.7° bzw. 20° angenommen, während nach den unten angegebenen Titrationen aus der an Schwefelsäure reicheren Lösung durchschnittlich die doppelte Jodmenge abgeschieden war.

Der Lichtverlust durch Reflexion und Absorption seitens der Glaswandung lässt sich nicht vermeiden, beträgt indessen nur bis 10 pCt. In drei gleich weiten Probirgläsern wurden je 15 ccm einer Lösung von 5 g Jodkalium und 36.88 g Schwefelsäure (25 Aequivalente) im Liter am 21. April von 12 Uhr 2 Min. bis 1 Uhr 25 Min. belichtet. Zwei Röhrchen (II und III) waren in weitere Probirgläser eingesenkt und wurden durch zwei feine Wulste aus Hanfwirn in gleichem Abstände von den Wandungen des umschliessenden Röhrchens gehalten. Für Versuch III war der Zwischenraum mit destillirtem Wasser angefüllt. Der Abstand zwischen äusserem und innerem Röhrchen betrug 1.02 bzw. 1.07 mm. Titer I 6.86, 6.16, 7.13 ccm. Die Wiederholung des Versuches mit Wechsel in der Wasserbeschickung (belichtet am 22. April von 11 Uhr 17 Min. bis 12 Uhr 50 Min.) gab die Werthe: I 11.33, II 10.95, III 12.68 ccm. Die bemerkenswerthe Reactionssteigerung in den Versuchen III (7 bzw. 12 pCt.) rührt daher, dass in diesem Falle nicht nur das Strahlenbündel in Betracht kommt, welches in gerader Linie die Zersetzungsflüssigkeit trifft, sondern auch die beiden flankirenden Streifen, welche durch das umspülende Wasser nach dieser hin abgelenkt werden.

Ferner wird durch das ausgeschiedene Jod Licht absorbiert, in Wärme verwandelt und geht für den photochemischen Process verloren. Auch an sich wird die Zersetzung verlangsamt, je mehr Jod ausgeschieden ist, wie die im Dunkeln ausgeführten Versuche beweisen; beide Umstände verzögern relativ die Zersetzung der concentrirteren Lösungen, und der Zersetzungsgrad dieser wird daher für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Resultate maassgebend sein.

In blauem Lichte schreitet die Zersetzung ungehindert fort, in gelbem ist sie fast gleich Null. Die Jodkalium-Schwefelsäure-Lösung wurde in dem oben beschriebenen Apparate belichtet (am 22. April von 2 Uhr 26 Min. bis 3 Uhr 32 Min.), während der Zwischenraum der Doppelröhrchen mit ammoniakalischer Kupfervitriol- bzw. Kaliumchromat-Lösung beschickt war. Die ohne Strahlenfilter belichtete Lösung verbrauchte 13.15 ccm, die in blauem Lichte gestandene 13.5, die in gelbem 0.9 ccm Thiosulfat. Ferner wurden belichtet je 15 ccm, enthaltend 3 g Jodkalium und 9.12 g (= 10.3 g Aequivalente) Schwefelsäure im Liter am 5. Juni von 12 Uhr 47 Min. bis 2 Uhr 47 Min. I (ohne Strahlenfilter) 8.04 ccm, II (umspült von $\frac{1}{250}$ -Jodjodkaliumlösung) 1.8 ccm, III (umspült von $\frac{1}{250}$ -Jodjodkaliumlösung, die noch

5 g lösliche Stärke pro Liter enthielt) 0.41 ccm Thiosulfat. Durch Zugabe löslicher Stärke zur Jodlösung wird das Absorptionsvermögen dieser für die brechbareren Strahlen nicht vermindert, wie die spektroskopische Prüfung zeigte. Der Erfolg ist vielmehr dem zu vergleichen, als wenn zu dem Absorptionsspectrum des Jods noch ein zweites, das der Jodstärke hinzuträte mit dem nicht eben scharfen Maximum im Gelb.

In welchem Grade von der Belichtungsdauer die relative Jodausscheidung abhängig und das Versuchsergebniss durch übermässige Ausdehnung beeinflusst wird, lässt folgende Zahlenreihe erkennen. Belichtet wurden je 100 ccm, die 0.5 g Jodkalium und 10 bezw. 25 Aequivalente Schwefelsäure enthielten, am 12. April von 9 Uhr 45 Min. an.

ccm Thiosulfat wurden verbraucht von 10 ccm		Belichtungs- zeit	Quotient
A	B	Min.	
1.15	3.08	85	2.68
2.47	5.71	150	2.31
3.7	7.3	225	1.97
5.33	10.3	310	1.93
6.5	11.57	400	1.78
6.89	12.16	490	1.76

Nur während der ersten 150 Minuten ist die ausgeschiedene Jodmenge der Schwefelsäureconcentration proportional.

Den Angaben über photochemische Prozesse ist nicht nur die Versuchsdauer, sondern, wie es Berthelot¹⁾ gethan, auch die Zeitangabe beizufügen. Denn dieselben Zusätze und Konzentrationsänderungen haben zu verschiedenen Zeiten verschiedenen Einfluss ausgeübt. Vielleicht hängen die Abweichungen der Versuchsergebnisse zusammen mit dem Wechsel der atmosphärischen Strahlenabsorption durch Wasserdampf. Daher müssen, wenn man den Einfluss verschiedener Zusätze vergleichen will, die Reihen der Lösungen neben einander belichtet und auch Vor- und Nach-Mittagsversuche angestellt werden.

Jodkalium und Schwefelsäure.

Im Dunkeln hält die Oxydation des Jodwasserstoffes mit der Vermehrung der Schwefelsäure nicht Schritt. Bei constantem molekularem Verhältnisse zwischen Jodkalium und Schwefelsäure steigt die Jodausscheidung beträchtlicher als der Concentration entspricht. Der Einfluss der Temperatur ist noch nicht studirt worden.

¹⁾ Compt. rend. 127, 143 [1898].

g KJ in 1 L	g H ₂ SO ₄ in 1 L	Äquivalente H ₂ SO ₄ auf 1 KJ	20 ccm verbrauchten n/1000-Thiosulfat nach		
			24 Std.	48 Std.	73 1/2 Std.
4	7.375	6.25	0.35	0.74	1.22
4	14.75	12.5	0.52	1.12	1.84
4	29.5	25	0.98	1.94	3.5

Die Lösungen waren in Erlenmeyer-Kolben angesetzt, und auf der Vergrößerung der Zutrittsfläche für den Sauerstoff beruht wohl die Reaktionssteigerung am dritten Tage.

1 Liter enthielt		25 ccm verbrauchten n/1000-Thiosulfat		Zersetzt sind pCt. Jod- wasserstoff	
g KJ	g H ₂ SO ₄ (25 Äeq.)	nach 2 1/4 Std.	n. 11 1/4 Std.	I.	II.
1	7.375	—	0	—	0
2	14.75	—	0.2	—	0.07
3	22.125	0.24	0.71	0.05	0.15
4	29.5	0.52	1.81	0.09	0.30
5	36.875	1.0	3.43	0.13	0.46
6	44.25	1.72	5.8	0.19	0.66
7	51.625	2.4	8.25	0.23	0.78
8	59	3.3	10.91	0.27	0.91
9	66.375	3.92	12.94	0.29	0.95
10	73.75	4.82	15.44	0.32	1.03
11	81.125	—	17.74	—	1.07

Im Lichte ist die Jodausscheidung der Schwefelsäure proportional, wenn die Jodkaliumconcentration nicht 1 g pro Liter überschreitet. In höheren Concentrationen ist die Beschleunigung stärker.

Belichtet am 7. Juni von 11 Uhr 32 Min. bis 1 Uhr 2 Min., umgesetzt nach je 15 Min.

g KJ	1 Liter enthielt		25 ccm verbrauch- ten Thiosulfat	pCt. Jodwasser- stoff sind zersetzt
	H ₂ SO ₄ g	Äeq.		
1	0.295	1	0.27	0.18
1	0.59	2	0.53	0.35
1	1.18	4	1.0	0.66
1	2.36	8	2.0	1.33
1	4.72	16	3.65	2.42
1	9.44	32	6.4	4.25
2	0.59	1	0.33	0.11
2	1.18	2	0.67	0.22
2	2.36	4	1.67	0.55
2	4.72	8	2.91	0.97
2	9.44	16	6.0	1.99

Belichtet je 25 ccm am 9. Juni von 9 Uhr 43 Min. bis 10 Uhr 28 Min.

g KJ	H ₂ SO ₄		ccm Thio- sulfat	pCt. HJ zersetzt
	g	Aeq.		
4	2.95	2.5	0.46	0.08
4	5.9	5	1.25	0.21
4	11.8	10	3.11	0.52
4	17.7	15	6.06	1.01
4	23.6	20	9.53	1.58
4	29.5	25	12.57	2.09
10	5.9	2	1.44	0.10
10	11.8	4	4.28	0.28
10	17.7	6	8.5	0.56
10	23.6	8	12.99	0.86
10	29.5	10	16.86	1.12

Vermehrung des Jodkaliums von 1 auf 2 g pro Liter schränkt die Jodausscheidung ein wenig ein, Vermehrung von 4 auf 10 g befördert dieselbe. Lässt man bei steigender Concentration das Verhältniss zwischen Jodkalium und Schwefelsäure constant, so ergibt sich ein deutlicher Einfluss der Belichtungszeit. Man trage die ccm Thiosulfat als Ordinaten, die g KJ als Abscissen ein: War der Versuch in den ersten Vormittagsstunden ausgeführt, so sind die Punkte durch eine gerade Linie verbunden; graphische Wiedergabe der Versuche aus späteren Vormittagsstunden lässt nur eine kleine Ausbauchung der Curve erkennen; während des Nachmittags wurde stets die gleich oder annähernd gleiche Jodausscheidung bei Concentrationen von 2—5 g Jodkalium beobachtet. Zu noch späterer Zeit geht die Zersetzung mit steigender Concentration zurück. Das molekulare Verhältniss zwischen Jodkalium und Schwefelsäure in nachstehender Tabelle ist 1:12.5 (= 25 Aequivalente). Belichtet wurden je 25 ccm I. am 13. Juni von 5 Uhr 34 Min. bis 8 Uhr 34 Min., II. am 14. Juni von 9 Uhr 45 Min. bis 12 Uhr 45 Min., III. am 17. Juni von 2 Uhr 27 Min. bis 3 Uhr 27 Min., IV. kurz vor dem 2. April von 2 Uhr 50 Min. bis 4 Uhr 13 Min. (die Röhrchen waren bei diesem Versuche nicht umgesetzt worden), V. am 17. Juni von 4 Uhr 55 Min. bis 5 Uhr 50 Min. Zu den Versuchen II bis IV hat directes Sonnenlicht gedient.

KJ g	g H ₂ SO ₄	Verbrauch an Thiosulfat					Zersetzt sind pCt. KJ				
		I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
1	7.375	0.85	1.26	0.64	2.53	0	0.56	0.84	0.42	1.68	0
2	14.75	1.8	1.96	1.59	3.59	0	0.60	0.65	0.53	1.19	0
3	22.125	2.83	2.64	2.37	3.56	1.4	0.63	0.58	0.52	0.79	0.31
4	29.5	3.79	3.74	2.5	3.55	1.2	0.63	0.62	0.42	0.59	0.19
5	36.875	4.88	4.76	2.5	3.85	1.02	0.65	0.63	0.33	0.51	0.13
6	44.25	6.26	6.11	2.76	4.6	0.92	0.69	0.68	0.31	0.51	0.10
7	51.625	7.24	6.6	3.36	5.6	0.61	0.69	0.63	0.32	0.53	0.06
8	59	8.03	8.86	4.08	7.2	1.9	0.67	0.74	0.34	0.60	0.16
9	66.375	8.56	10.3	4.24	9.46	2.25	0.63	0.76	0.31	0.70	0.17
10	73.75	9.04	—	4.7	11.22	2.67	0.60	—	0.31	0.75	0.18
11	81.125	9.45	11.95	5.35	11.85	3.12	0.57	0.72	0.32	0.72	0.19

Berechnet man aus der vorstehenden Tabelle und den Angaben über die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Dunklen die den einzelnen Concentrationen entsprechenden Reactionsbeschleunigungen durch das Licht, so erhält man je nach Intensität des Letzteren die Zahl 4 für Lösungen von 4–6 g Jodkalium im Liter. Trägt man die Reactionsbeschleunigungen als Ordinaten, die Concentrationen als Abscissen ein, so nehmen die die Punkte verbindenden Curven von 5–7 g Jodkalium pro Liter an einen fast wagerechten Verlauf; die Wirkung des Lichtes ist dann auf ein Minimum herabgesunken.

Diese Thatsache steht im Einklange mit der Beobachtung C. Schuyten's¹⁾, dass Jodoform sich stärker in verdünnter Lösung zersetzt, und der Angabe Joffre's²⁾ über die grössere Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe bei schwächerer Färbung. Sie harmonirt auch mit der Thatsache, dass keineswegs die concentrirten Lösungen von Fluorescenzmitteln am stärksten leuchten, sondern bis zu einer bestimmten Verdünnung steigt das Leuchten an (für Chininbisulfat 1:200), bleibt zunächst constant (bis 1:400), sinkt dann mässig und erst bei starker Verdünnung (1:25000) proportional der Concentration. Die nachfolgenden Versuche mit Chinin und Acridin legen es nahe, dass Fluorescenz und photochemische Zersetzung auch hinsichtlich der Vorgänge im Moleküle einander nahestehen.

v. Lommel hat schon Pogg. Ann. 143, 31 in der Fluorescenz eine Resonanzerscheinung gesehen, und neuerdings rechnet W. Nernst³⁾ mit der Erklärung photochemischer Processe durch Resonanz. Der erneute Anstieg der Zersetzung beruht daher auf der grösseren Oxydirbarkeit concentrirter Jodwasserstofflösungen als der Steigerung der Concentration entspricht.

Jodkalium und Salzsäure bzw. Phosphorsäure.

Salzsäure und Phosphorsäure unterscheiden sich nicht wesentlich in ihrer Wirkung von der Schwefelsäure, nur wirkt Salzsäure im Lichte wie im Dunklen durchschnittlich doppelt so stark wie Schwefelsäure, in concentrirteren Lösungen noch etwas energischer; die Oxydation des Gemisches Jodkalium — Phosphorsäure wird durch Licht verhältnissmässig wenig beschleunigt. Denn im Lichte war die Zersetzung bei Gegenwart von Schwefelsäure 5–7 Mal so stark wie bei Gegenwart von Phosphorsäure, im Dunklen war das Verhältniss etwa 9:5.

¹⁾ Bull. acad. roy. Belg. [3] 38, 625 [1900].

²⁾ Bull. soc. chim. 49, 860 [1888].

³⁾ Theoretische Chemie [3] 695.

g KJ	Salzsäure		ccm Thio- sulfat	pCt. KJ zersetzt
	g	Aeq.		
1	5.5	25	3.94	2.62
2	11	—	4.69	1.56
3	16.5	—	5.25	1.16
4	22	—	6.84	1.14
6	33	—	12.96	1.43
4	5.5	6.25	2.36	0.39
4	11	12.5	3.6	0.60
4	16.5	18.75	4.94	0.82
2	22	50	5.85	1.94
6	—	16.67	7.46	0.83
8	—	12.5	8.62	0.72

Belichtet waren je 25 ccm am 10. Juni von 9 Uhr 45 Min. bis 10 Uhr 45 Min.

g KJ	Phosphorsäure		ccm Thio- sulfat	pCt. KJ zersetzt
	g	Aeq.		
1	4.92	25	1.73	1.15
2	9.84	—	2.14	0.71
3	14.76	—	1.99	0.44
4	19.68	—	1.64	0.27
6	29.52	—	1.66	0.18
4	4.92	6.25	0.82	0.14
4	9.84	12.5	1.23	0.20
4	14.76	18.75	1.65	0.27 ¹⁾
2	19.68	50	3.76	1.25
6	—	16.67	1.24	0.14
8	—	12.5	1.27	0.11

Belichtet waren je 25 ccm am 9. Juni von 3 Uhr 38 Min. bis 4 Uhr 45 Min.

g KJ	Phosphorsäure		ccm Thio- sulfat	pCt. KJ zersetzt
	g	Aeq.		
4	4.92	6.25	1.12	0.19
—	9.84	12.5	1.62	0.27
—	14.76	18.75	1.88	0.31
—	19.68	25	2.2	0.37
—	29.52	37.5	2.65	0.44
2	9.84	25	2.75	0.91
4	19.68	—	2.1	0.35
6	29.52	—	1.7	0.19
8	39.36	—	1.86	0.15
10	49.2	—	2.04	0.14

Belichtet waren je 25 ccm am 10. Juni von 1 Uhr 1 Min. bis 3 Uhr 5 Min.

¹⁾ Anscheinend sind versehentlich 25 Aequivalente Phosphorsäure beigemischt worden, wie das Resultat der folgenden Versuchsreihe nahelegt.

Gleichzeitige Wirkung der verschiedenen Säuren.

g KJ	g Säure	Aeq. Säure	Name	ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
4	4.92	6.25	Phosphorsäure	0.32	0.05
—	9.84	12.5		0.44	0.07
—	19.68	25		0.78	0.13
8	19.68	12.5	Schwefelsäure	0.82	0.07
4	7.375	6.25		1.34	0.22
—	14.75	12.5		2.84	0.47
—	29.5	25	Salzsäure	5.66	0.94
—	5.5	6.25		2.5	0.42
—	11	12.5		5.27	0.84
—	22	25		14.52	2.41
8	22	12.5		18.75	1.56

Belichtet waren je 25 ccm am 11. Juni von 10 Uhr 7 Min. bis 11 Uhr 9 Min.

Zersetzung im Dunklen.

Die Lösungen, enthaltend 10 g Jodkalium und je 25 Aequivalente Säure im Liter, blieben 17 Stunden im Dunklen stehen.

g und Name der Säure	Beimischung	Mol. auf 1 KJ	ccm Thiosulfat
73.8 g H_2SO_4	—	—	16.4
55 g HCl	—	—	35.1
49.2 g H_3PO_4	—	—	9.1
73.8 g H_2SO_4	62 g $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{ aq}$	3.2	12.1
»	33.5 g K_2SO_4	3.2	10.7
»	28.2 g NaCl	8	17.9

Einfluss von Salzen.

Kalium- und Natrium-Sulfat vermindern im Dunkeln und bei Nachmittagsbeleuchtung die Zersetzung um fast den gleichen Betrag (35 und 28 pCt. bei Gegenwart von 3.2 Mol. Kaliumsulfat auf 1 Mol. Jodkalium). Bei einem Vormittagsversuche hatte Kaliumsulfat keinen Einfluss ausgeübt. Der die Wasserstoffionenconcentration und damit auch die Zersetzung einschränkende Einfluss des Kaliumsulfats müsste durch eine den Sulfaten eigene, sensibilisatorische Wirkung kompensiert sein. Belichtet wurden am 11. Juni von 3 Uhr 13 Min. bis 4 Uhr 2 Min. je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 23.6 g = 20 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter.

Moleküle Salz	g Kaliumsulfat (I)	g Natriumsulfat (II)	ccm Thiosulfat	
			I	II
0	—	—	8.71	—
1	4.19	7.75	7.1	10.2
2	8.38	15.5	6.6	9.6
4	16.76	31	5.93	6.6
8	33.52	62	3.58	3.23
16	67.02	124	1.94	1.62

Belichtet wurden je 25 ccm am am 5. April von 11 Uhr 30 Min. bis 1 Uhr, enthaltend 4 g Jodkalium und 29.5 g = 25 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter; die Röhrchen wurden nicht umgesetzt.

Kaliumsulfat		ccm Thiosulfat
g	Mol.	
0	0	8.2
2.1	0.5	8.25
4.19	1	8.3
8.38	2	8.31
16.76	4	8.26
33.52	8	8.18

Im Dunkeln beschleunigen Chloride die Jodabscheidung, wie ja auch Salzsäure stärker als Schwefelsäure die Zersetzung fördert; im Lichte wirken sie hemmend. Die Beschleunigung, welche die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Licht erfährt, wird stärker beeinträchtigt durch die Lichtabsorption der Chloride als die Reaction durch in Freiheit gesetzte Salzsäure gesteigert wird. Kaliumbromid wirkt je nach Belichtung und Concentration bald hemmend, bald fördernd ein, immer indessen energischer als Kaliumchlorid. Die gleiche Erscheinung beobachtet man am Chinin, während Acridin stets als Sensibilator auftritt.

I. Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 23.6 g = 20 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter, am 21. Juni von 8 Uhr 43 Min. bis 9 Uhr 43 Min.

II. Belichtet wurden je 25 ccm von gleichem Gehalte an Jodkalium und Schwefelsäure am 20. Juni von 10 Uhr 37 Min. bis 11 Uhr 37 Min.

I				II				III
g in 1 L	Mol. auf 1 KJ		ccm Thio- sulfat	g in 1 L	Mol. auf 1 KJ		ccm Thio- sulfat	ccm Thio- sulfat
0	0	Chlor- kalium	7.91	0	0	Chlor- kalium	5.3	7.59
1.80	1		7.89	1.80	1		5.36	—
3.59	2		7.26	3.59	2		5.19	—
7.18	4		6.36	7.18	4		4.91	—
14.37	8		5.16	14.37	8		4.3	—
28.74	16	Chlor- natrium	3.8	28.74	16	Brom- kalium	4.2	—
1.41	1		7.76	1.44	0.5		5.96	7.55
2.82	2		7.65	2.87	1		6.0	7.16
5.63	4		6.94	5.64	2		6.12	6.94
11.26	8		5.91	11.29	4		9.82	6.24
22.52	16		4.84	16.93	6		—	5.82

III. Belichtet wurden je 25 ccm von gleichem Gehalte an Jodkalium und Schwefelsäure am 21. April von 12 Uhr 10 Min. bis 1 Uhr 25 Min. ohne Umsetzen der Röhrchen.

Einfluss des Chinins und Acridins.

Im Allgemeinen beschleunigt Chinin die Oxydation des Jodwasserstoffs. Bleibt das Verhältniss zwischen Jodkalium und Schwefelsäure constant, so scheint diese seine Neigung zumal bei Concentrationen unter 6 g Jodkalium pro Liter zur Geltung zu kommen, wohingegen für höhere Concentrationen eine Steigerung der Chininmenge in weiterem Umfange von Einfluss ist. Bei Gegenwart von nur 2—4 g Jodkalium im Liter war eine Vermehrung des Chinins über 0.1 g hinaus zumeist ohne Bedeutung. In seltenen Fällen — seither nur in den Vormittagstunden beobachtet — schränkte ein Chininzusatz die Zersetzung ein. Welche Wirkung der von der Jahreszeit abhängige Wechsel der Lichtintensität hat, konnte noch nicht ermittelt werden.

Belichtet wurden je 25 ccm am 6. April von 10 Uhr 10 Min. bis 10 Uhr 56 Min. ohne Umsetzen, Lösung 7—12 enthaltend 0.1 g Chinin im Liter.

g KJ in 1 L	g H ₂ SO ₄ = 10 Aeq.	ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
3	8.86	2.37	0.52
4	11.81	3.77	0.63
5	14.76	6.02	0.80
6	17.72	8.58	0.95
7	20.66	10.7	1.02
8	23.62	13.43	1.11
3	8.86	3.2	0.71
4	11.81	4.66	0.77
5	14.76	6.14	0.82
6	17.72	8.47	0.94
7	20.66	10.45	0.99
8	23.62	12.4	1.03

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend (I) 2 g Jodkalium und 5.91 g Schwefelsäure = 10 Aequivalenten im Liter, (II) 6 g Jodkalium und 17.72 g Schwefelsäure = 10 Aequivalenten im Liter (zwischen 6. und 15. April) von 12 Uhr 47 Min. bis 1 Uhr 20 Min.

III. Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 10 g Jodkalium und 73.75 g Schwefelsäure = 25 Aequivalenten im Liter am 19. April von 9 Uhr 10 Min. bis 10 Uhr 47 Min.

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 10 g Jodkalium und 29.5 g Schwefelsäure = 10 Aequivalenten im Liter am 20. April (IV) von 1 Uhr 41 Min. bis 2 Uhr 45 Min., (V) von 4 Uhr 5 Min. bis 4 Uhr 55 Min., sämtliche Versuche ohne Umsetzen.

g Chinin in 1 L	ccm Thiosulfat				
	I	II	III	IV	V
0	2.07	12.6	8.79	8.16	1.94
0.1	2.28	8.48	7.9	9.26	2.41
0.2	2.35	7.3	7.25	9.52	2.6
0.4	2.31	5.83	6.47	10.4	2.78
0.6	2.26	4.25	—	10.65	2.9
0.8	2.19	3.83	6.18	10.74	2.88

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 5 g Jodkalium und 14.75 g = 10 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter, am 18. Juni von 2 Uhr 14 Min. bis 3 Uhr 14 Min. Die Röhrchen wurden umgesetzt.

g Chinin in 1 L	ccm Thiosulfat
0	1.86
0.05	2.2
0.1	2.44
0.2	2.5
0.3	2.6
0.4	2.65
0.5	2.69
0.8	2.76
1.2	2.68

Wiederbelebung der Fluorescenz durch Schwefelsäure.

Die Fluorescenz einer durch Jodkalium zum Theil entleuchteten Chininbisulfatlösung wird durch Schwefelsäure wieder aufgebessert; es wird nach der neuen Schwefelsäurezugabe mehr Licht als Fluorescenzlicht diffus reflectirt und geht für den photochemischen Process verloren.

1 ccm Chininbisulfatlösung (1:400) und 1 ccm Jodkaliumlösung (1 g:20 ccm) werden zu 25 ccm aufgefüllt (A); die gleichen Mengen werden aufgefüllt, aber unter Zugabe von 0.25, 2.5 und 12.5 ccm Schwefelsäure (1 Vol.:10 Vol.) = Lösung B—D. Die Fluorescenz steigt von A nach B nur schwer erkennbar, von B nach C deutlich, von C nach D kräftig an. Dient statt des Chinins eine Acridinchlorhydratlösung 1:1000, so zeigt sich die gleiche Erscheinung.

In schwefelsäurereicherer Lösung wird daher Chinin nicht die gleiche Beschleunigung der Oxydation bewirken, wie in schwefelsäurärmerer Lösung. Belichtet wurden am 21. Juni von 2 Uhr 45 Min. bis 3 Uhr 22 Min. je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und (1—5) 11.81 g = 10 Aequivalenten Schwefelsäure, (6—10) 29.5 g = 25 Aequivalenten Schwefelsäure.

g Chinin in 1 L	ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
0	2.73	0.45
0.05	3.6	0.60
0.1	3.89	0.65
0.2	4.07	0.68
0.4	4.4	0.73
0	7.3	1.21
0.05	7.54	1.25
0.1	7.45	1.24
0.2	7.4	1.23
0.4	7.06	1.17

Das Ergebniss dieser Versuche widerlegt die Auffassung, als sei die Verminderung der Fluorescenz des Chininbisulfats durch Jodwasserstoff die Folge verminderter elektrolytischer Dissociation. Dass es sich vielmehr um einen Absorptionsvorgang handelt, beweist die Gemeinsamkeit zum mindesten eines Theiles der Strahlen, welche die Fluorescenz des Chininbisulfats erregen und die Oxydation des Jodwasserstoffs beschleunigen. Denn das durch Chinin filtrirte Licht hat seine Wirksamkeit auf Jodwasserstoff zum Theil eingebüsst.

In den oben beschriebenen Doppelröhrchen wurden am 16. Juni von 10 Uhr 15 Min. bis 12 Uhr 15 Min bei trübem Himmel je 15 ccm belichtet, enthaltend 5 g Jodkalium und 25 Aequivalente Schwefelsäure im Liter. Die von Wasser umspülte Lösung verbrauchte 2.64, die von Chininbisulfat (1:400) umschlossene nur 1.7 ccm $\frac{1}{1000}$ -Thiosulfat.

Ob die Beziehungen in der Lichtabsorption, welche zwischen Jodwasserstoff und Chinin im Vorstehenden nachgewiesen sind, und die, welche eine einmalige Beobachtung sensibilatorischer Wirkung des Kaliumsulfats zwischen Jodwasserstoff und Schwefelsäure möglich erscheinen lässt, ihre Ergänzung finden in dem Verhalten des Chinins zu Schwefelsäure, d. h. in der Fluorescenz des Chininbisulfats, müssen weitere Versuche lehren. Hinsichtlich der Sensibilatorenwirkung sei noch darauf hingewiesen, dass auch grelles rothes Licht auf Bromsilber wirkt, also von diesem absorbirt wird; die Sensibilatoren machen Bromsilber für die minder brechbaren Strahlen nicht erst schlechthin empfänglich, sondern steigern nur diese Empfindlichkeit ausserordentlich. Das Gleiche dürfte für die hier besprochenen Combinationen gelten.

Es erübrigt sich, die beim Chinin gemachten Ausführungen beim Acridin zu wiederholen; nur daran sei erinnert, dass dieses stets als Sensibilator wirkt und weitaus energischer als das Chinin sich zumal bei einer Concentrationssteigerung geltend macht. Hervorzuheben wäre noch, dass zwischen dem Maass der Steigerung der Oxydation

durch Acridin und der Stärke der Zersetzung der acridinfreien Lösungen ein naher Zusammenhang besteht, der vielleicht für photometrische Messungen, die sich auf einen längeren Zeitraum erstrecken, die Grundlage abgeben könnte.

Steigerung der Acridinconcentration.

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 6 g Jodkalium und 44.25 g = 25 Äquivalente Schwefelsäure im Liter, am 21. April von 10 Uhr 15 Min. bis 11 Uhr 1 Min. ohne Umsetzen.

g Acridin in 1 L	ccm Thiosulfat	pCt. Jodkalium zersetzt
0.0	6.06	0.67
0.004	7.7	0.85
0.008	8.46	0.94
0.016	9.66	1.07
0.032	11.18	1.24
0.048	13.02	1.44

Steigerung der Jodwasserstoffconcentration.

Belichtet wurden je 25 ccm (I) am 9. April von 10 Uhr 6 Min. bis 11 Uhr 42 Min., (II) Anfang April von 2 Uhr 33 Min. bis 4 Uhr 30 Min. (beide Male ohne Umsetzen), (III) am 22. Juni von 3 Uhr 59 Min. bis 4 Uhr 49 Min. (mit Umsetzen). Die unter dem Strich angegebenen Lösungen enthielten 0.02 g Acridin.

g Jod- kalium in 1 L	g Schwe- felsäure 10 Aeq.	ccm Thiosulfat			Quotient		
		I	II	III	I	II	III
2	5.9	—	—	3.7	—	—	—
3	8.86	3.98	2.58	3.57	—	—	—
4	11.81	3.88	2.46	3.57	—	—	—
5	14.76	3.86	2.65	3.43	—	—	—
6	17.72	4.09	3.16	4.15	—	—	—
7	20.66	4.6	3.52	—	—	—	—
8	23.62	5.35	4.46	—	—	—	—
2	5.9	—	—	6.54	—	—	1.77
3	8.86	5.5	3.76	6.9	1.38	1.46	1.93
4	11.81	5.85	3.85	6.95	1.51	1.56	1.95
5	14.76	6.05	3.9	6.86	1.57	1.47	2.0
6	17.72	6.45	4.09	7.1	1.58	1.3	1.71
7	20.66	6.75	4.5	—	1.47	1.29	—
8	23.62	7.76	—	—	1.45	—	—

Wiederbelebung der Fluoreszenz durch Schwefelsäure hat auch Verminderung der Wirkung des Acridins zur Folge. Belichtet wurden am 22. Juni je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 11.81 g = 10

Aequivalente Schwefelsäure von 1 Uhr 51 Min. bis 2 Uhr 39 Min. (1—5) und je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 29.5 = 25 Aequivalenten Schwefelsäure bis 2 Uhr 25 Min.

No.	g Acridin	ccm Thiosulfat	pCt. Jodkalium zersetzt
1	0.0	5.0	0.83
2	0.004	6.32	1.05
3	0.008	7.18	1.19
4	0.016	8.33	1.35
5	0.032	9.43	1.57
6	0.0	7.0	1.16
7	0.004	8.05	1.34
8	0.008	8.4	1.39
9	0.016	9.04	1.50
10	0.032	9.92	1.65

Endlich ergab ein Versuch in den Doppelröhrchen, dass Jodwasserstoff und Acridin auf gleiche Strahlen reagieren. Belichtet wurden je 15 ccm, enthaltend 5 g Jodkalium und 25 Aequivalente Schwefelsäure im Liter, am 15. Juni von 12 Uhr 30 Min. bis 4 Uhr 45 Min. bei trübem Himmel. Der Verbrauch der einfach umschlossenen Lösung war 7.24 ccm, der von Wasser umspülten 8.26 ccm, der von Acridinlösung umspülten 3.46 ccm $\frac{n}{1000}$ -Thiosulfat.

Stettin. Privatlaboratorium.

394. Emil Fischer: Synthese der 1.5-Piperidindicarbonsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

In der Hoffnung, die 1.5-Diaminopimelinsäure und daraus durch Abspaltung von Kohlensäure die 1.5-Diaminocaprinsäure (Lysin) zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Ammoniak auf den Dibrompimelinsäureester,



untersucht.

Die Reaction verlief aber nicht im erwarteten Sinne, obschon das Ammoniak in grossem Ueberschuss und mit Ausschluss von Lösungsmitteln zur Anwendung kam. An Stelle der erwarteten Diaminosäure, beziehungsweise deren Amid, wurden zwei isomere Producte $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ isolirt. Beide sind Doppelamide, denn sie verlieren bei der Verseifung mit Barythydrat oder Bleioxyd zwei Stickstoffatome als Ammoniak und liefern dabei zwei isomere Dicarbonsäuren von der Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$.