

Es ist für diese Versuche mit Narkotin von großem Vorteil, daß sich das Narkotin anderswo in der Natur in größeren Mengen vorfindet, nämlich in einer Menge von durchschnittlich 6% im Opium. Man bekommt das Narkotin als Nebenprodukt bei der Morphindarstellung. Es dient als Rohmaterial bei der Cotarninfabrikation, findet sonst keine bedeutendere Verwendung. Es ist nur wenig giftig. Im Anschluß an unsere Versuche hat Laland das Narkotin auch in Kohl, Kartoffeln und Tomaten nachgewiesen.

Es wird Gegenstand weiterer Versuche sein, die chemische Wirkungsweise unserer antiskorbutischen Stoffe im Organismus aufzufinden zu machen. Wie Blix nachgewiesen hat, wirken einige Polypheole desaminiert auf einfache Aminosäuren. Wir haben versucht, ob dies beim Methylnornarkotin der Fall ist, und haben gefunden, daß es in ganz schwach alkalischer Lösung aus Glykokoll Ammoniak abspaltet, nicht aber aus Tyrosin oder Tryptophan. Es kann also unter gewissen Umständen als Oxydationskatalysator auftreten. Es war hierfür

in dem erwähnten Falle, wie gesagt, eine ganz schwache alkalische Reaktion nötig. Bei dieser Reaktion wird das Methylnornarkotin, das gewöhnlich als salzaures Salz aufbewahrt wird, in Freiheit gesetzt, löst sich hierbei in der überschüssigen anwesenden Lauge. In dieser Lösung nimmt es aus der Luft — wie Polypheole es zu tun pflegen — Sauerstoff auf und geht in ein Chinon über, wobei die Lösung eine dunkelbraune Farbe annimmt.

Ob die Wirkung des Methylnornarkotins im Organismus auf seinem Verhalten gegen Sauerstoff und gegen Aminosäuren oder andere Stoffe, die oxydiert werden können, beruht, ist noch ganz unaufgeklärt. [A.14.]

Literatur:

1. Compt. rend. Acad. Sciences 180, 979 [1925].
2. Journ. biol. Chemistry 52, 241 [1922].
3. Ebenda 73, 215 [1927].
4. LIEBIGS Ann. Suppl. 7, 63 [1870]; Proceed. Royal. Soc. 11, 55; ebenda 12, 501; ebenda 16, 39; ebenda 17, 34 [1860—1870].
5. Hope u. Robinson, Journ. chem. Soc. 99, 1153 [1912].

Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Ozon in ozonisierter Luft.

Von E. H. Riesenfeld, Berlin.

Unter diesem Titel veröffentlichten Krais und Markert im letzten Heft dieser Zeitschrift¹⁾ einen Aufsatz, der sich mit der Bestimmung des Ozons durch Einwirkung auf Kaliumjodidlösung beschäftigt. Die Verfasser glauben, daß dieselbe in neutraler Lösung erfolgt, wenn man zu ozonhaltiger Luft neutrale Kaliumjodidlösung zufüllen läßt. Sie bedenken nicht, daß die Lösung durch die Einwirkung von Ozon sofort alkalisch wird, und daß bei alkalischer Reaktion²⁾, ähnlich wie bei stark saurer, aber aus anderen Gründen, ein Mehrverbrauch an Kaliumjodid eintritt. Die von den Verfassern gefundenen Ozonwerte fallen aus diesem Grunde zu hoch aus. Andererseits aber bilden sich bei der Ozonisierung von Luft stets geringe Mengen NO und dieses wird in alkalischer Lösung durch Jod schnell zu NO_3^- oxydiert. Infolgedessen fällt der gefundene Ozongehalt zu klein aus. Möglicherweise können sich in einigen Fällen diese beiden Fehler gerade ausgleichen, so daß man ungefähr den richtigen Wert erhält. Im allgemeinen wird dies aber nicht eintreten. Daher ist diese Bestimmungsmethode auch für technische Zwecke zu verwerfen.

Beide Fehler werden in einfacher Weise vermieden, wenn man zur Kaliumjodidlösung einen Überschuß von fester Borsäure hinzufügt³⁾ und dadurch die H⁺-Konzentration konstant

¹⁾ Diese Zeitschrift 45, 226 [1932].

²⁾ Siehe z. B. Karl A. Hofmann, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 5. Aufl., Braunschweig 1924, S. 85.

³⁾ Abeggs Handbuch der Anorganischen Chemie, Leipzig 1927, 4. Bd., 1. Abtlg., 1. Hälfte, S. 100.

hält. Bei der so geschaffenen H⁺-Konzentration tritt weder eine Wasserstoffsuperoxyd- noch eine Jodatbildung ein. Auch findet keine Oxydation des NO zu NO_3^- statt, da in saurer Lösung Jod auf Stickoxyd bekanntlich nicht einwirkt⁴⁾. Hierbei ist freilich vorausgesetzt, daß die Titration sofort, nachdem die Gase den Ozonisator verlassen haben, erfolgt, damit sich noch kein Stickstoffdioxyd gebildet hat. Bei der Langsamkeit, mit welcher NO in äußerster Verdünnung, wie es in solchen Fällen vorliegt, zu NO_2 oxydiert wird, und der großen Strömungsgeschwindigkeit, mit der die Verfasser arbeiten, ist dann ein Fehler durch NO_2 -Bildung nicht zu erwarten. Die in dieser Weise ausgeführte jodometrische Ozonbestimmung in Luft kann daher als richtig angesehen werden.

Entgegnung.

Zu den Bemerkungen von E. H. Riesenfeld möchten wir hervorheben, daß es uns nur daran lag, eine möglichst einfache, technisch genügend genaue Methode der Ozonbestimmung vorzuschlagen, und daß wir dies erst getan haben, nachdem wir uns von dem ganz gleichmäßigen Ausfall der Bestimmungen überzeugt hatten. Bei dem sehr großen Überschuß von Reagens, den wir anwenden, kommen die minimalen Spuren von Alkali, die etwa entstehen können, nicht in Betracht. In ähnlichem Sinne wie wir haben ja auch schon Treadwell und Anneler (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 1905, 86) gearbeitet; die von uns vorgeschlagene Arbeitsweise ist aber einfacher und sicherer. Herr Riesenfeld müßte also schon einen zahlenmäßigen Nachweis für die Notwendigkeit des Borsäurezusatzes erbringen.

P. Krais und H. Markert.

⁴⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Berlin 1931, System Nr. 8, S. 182.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 26. Februar 1932.

Prof. M. Pirani: „Neue Forschungen über Lichterzeugung“ (Experimentalvortrag).

Während man sich früher fast ausschließlich darauf beschränkte, die der Sonnenstrahlung qualitativ noch am besten entsprechende Temperaturstrahlung von festen Körpern, vor allem von Metallen, auszunutzen, geht die neuere Forschung einen anderen Weg, aus der Erkenntnis heraus, daß der Ökonomie der Temperaturstrahlung durch die thermischen Eigenschaften der Substanzen natürliche Grenzen gesetzt sind. Sie untersucht zunächst die Bedingungen, unter denen eine möglichst hohe Ökonomie der Umsetzung, z. B. von elektrischer Energie in Licht, möglich ist, ferner aber die Möglichkeiten eines „synthetischen“ Aufbaues einer tageslichtähnlichen Strahlung durch Kombination oder Modifikation der Strahlung einzelner Atome.

Das erste Produkt dieser Entwicklungsarbeiten war eine Natriumlampe mit sehr hohem Wirkungsgrad¹⁾, die inzwischen eine technische Anwendung dort gefunden hat, wo es lediglich darauf ankommt, eine möglichst vollständige Umsetzung gegebener elektrischer Energie in Licht zu erzielen: beim Fernsehen. Diese Fernseh-Natrium-„Flächenleuchte“, deren hohe Intensität einen großen Fortschritt für die Fernsehtechnik bedeutet, arbeitet mit einer Ökonomie von etwa 150 Lm/W und läßt sich mit Frequenzen bis zu 10^5 trägefrei modulieren²⁾.

Eine Lampe dieser Art wurde vom Vortr. vorgeführt. Ein weiterer Versuch zeigte eine Hg-Hochdruckröhre. Bei Quecksilber tritt — ebenso wie bei allen Metalldämpfen — eine wesentliche Verbesserung der Ökonomie auf, parallel mit einer Erscheinung, die man als Einschnürung des Bogens bezeichnet.

¹⁾ M. Pirani, Elektrotechn. Ztschr. 51, 889/95 [1930]; Ztsch. techn. Physik 12, 142/48 [1931]; Ztschr. angew. Chem. 44, 395/404 [1931]. H. Krefft, M. Pirani u. R. Rompe, Techn.-Wiss. Abhandlungen Osram II, 24/32 [1931].

²⁾ H. West, Fernsehen 3, 7 [1932].

Gleichzeitig kann man eine starke Änderung der Farbe des vom Quecksilber emittierten Lichtes beobachten.

Wie Vortr. weiter ausführte, ist es nun in jüngster Zeit gelungen, zwei physikalisch an sich bekannte Vorgänge in Entladungsrohren darzustellen und damit eine technische Weiterentwicklung auf eine Tageslichtquelle anzubahnen. Es handelt sich um das Auftreten „verbotener“ Serien sowie von Rekombinationen von Ionen und Elektroden im Volumen.

Bei den verbotenen Serien handelt es sich um Übergänge zwischen Energieniveaus, die beim ungestörten Atom sehr unwahrscheinlich sind. In einem starken elektrischen Feld — ein solches ist in dem intermolekularen Feld in der positiven Säule bei genügend hohen Ionendichten gegeben — gewinnen diese verbotenen Übergänge an Wahrscheinlichkeit.

Bei der zweiten Erscheinung handelt es sich um folgendes: Bekanntlich schließt sich an jede Serie ein Kontinuum an, das der Abtrennung des Leuchtelektrons — der Ionisation — entspricht. Sind genügend viel Elektronen und Ionen vorhanden, so ist der umgekehrte Vorgang, die Wiedervereinigung eines Ions mit einem Elektron, möglich. Wie die Ionisation einem Kontinuum von absorbierten Frequenzen entspricht, so liefert die Rekombination im Volumen ein Kontinuum in Emission, entsprechend der Energie des Terms, in welchen hinein die Rekombination erfolgt, plus der kinetischen Energie des Elektrons. Das Auftreten einer Rekombination im Volumen äußert sich demnach in zweifacher Weise: Einmal in dem Auftreten von Grenzkontinuen, zweitens in einer Intensitätszunahme der höheren Serienglieder, hervorgerufen durch Vergrößerung der Besetzungszahlen in den höheren Niveaus durch Rekombination in diese.

Beide Phänomene haben zusammen die Wirkung, durch Verstärkung von höheren Seriengliedern erlaubter Serien, durch das Auftreten von verbotenen Serien und Grenzkontinuen ein dicht aufgefülltes Spektrum zu erzeugen. Diese Erscheinungen lassen sich bei genügend hohem Dampfdruck vor allem an den Alkalien und Erdmetallen, schwieriger an den Erdalkalien beobachten.

Diese Ausführungen illustrierte Vortr. durch Vorführung einer Cs-Gasentladungslampe; diese ist für die Lichttechnik besonders interessant, da die Grenzkontinuen im Sichtbaren liegen und so unmittelbar zur Erzeugung von weißem Licht herangezogen werden können. Bei niedrigen Temperaturen, d. h. kleinem Cäsiumdampfdruck, trat das charakteristische Linienspektrum des Cäsiums auf, das der Entladung eine blaue Farbe verleiht. Wurde der Dampfdruck erhöht, so traten in immer höherem Maße verbotene Serien und Rekombinationen auf, die die Farben der Entladung nach Weiß verschoben.

Mit diesen Untersuchungen und Betrachtungen hat man das physikalische Verhalten der Gase und Dämpfe in der elektrischen Gasentladung zum mindesten soweit geklärt, daß eine technische Entwicklung nicht unmöglich erscheint.

Wesentlich anders als bei atomaren Gasen und Dämpfen liegen die Verhältnisse einer Lumineszenzanregung bei mehratomigen Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern. Hier hat man wegen der Wechselwirkung zwischen den Energieniveaus, die aus der Bewegung der Kerne des Atoms resultieren, und den Elektronenniveaus mit einer starken Energiedissipation zu rechnen, so daß mit einer hochökonomischen Lichterzeugung — mit einer höheren Ökonomie als bei „Temperaturstrahlung“ — nur in einzelnen Fällen zu rechnen ist. — Zusammenfassend sprach Vortr. die Vermutung aus, daß in der nächsten Zukunft der technischen Lichterzeugung die Lumineszenzanregung von atomaren Gasen und Dämpfen in elektrischen Gasentladungen eine gewisse Rolle spielen wird.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 4. März 1932.

Vorsitzender: Prof. G. Hertz.

H. Klumb: „Über die Absorption kurzer elektrischer Wellen in ionisierten Gasen, ein Versuch zum Nachweis der langwelligen Strahlung des Wasserstoffatoms.“ (Nach Versuchen von O. Betz und R. Reinecke.)

Im Termschema des Wasserstoffs sind nach Grotrian Übergänge bei Wellenlängen von 2, 9 und 27 cm entsprechenden Energien erlaubt, doch hat man bisher noch keinen Hinweis auf diese Übergänge gefunden. Die Autoren haben die Absorption

und Emission kurzer elektrischer Wellen ($\lambda = 3$ bis 30 cm) in ionisiertem und angeregtem Wasserstoff untersucht. Die Versuche wurden im strömenden Gas gemacht, das durch Glimmentladung angeregt wurde. Die Absorptionskurve des Wasserstoffs weist bei 3, 9 und 28 cm ausgeprägte Maxima auf, die in Sauerstoff und Stickstoff nicht auftreten. Da diese Maxima an den nach dem Termschema zu erwartenden Stellen liegen, sind sie wahrscheinlich diesen langwelligen Übergängen zuzuordnen. In Emission lassen sich diese Übergänge mit den jetzigen Methoden nicht nachweisen. —

W. Meissner¹⁾: „Über das Verhalten von supraleitendem Zinn beim Auftreffen langsamer Elektronen.“ (Nach Versuchen mit K. Steiner.)

Bezüglich des Mechanismus der Supraleitfähigkeit werden zwei Anschauungen vertreten, nach der einen kommt die Supraleitfähigkeit durch den Übergang von Elektronen von einem Atom zum anderen zustande, nach der anderen kommt sie durch freie Elektronen zustande. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen wurde folgender Versuch gemacht: Auf eine supraleitende Zinnfolie ließ man in flüssigem Helium aus einer Oxydkathode langsame Elektronen auftreffen und maß hinter der Zinnfolie an einer Auffangelektrode die Geschwindigkeit des austretenden Elektronenstroms. Wenn die Supraleitfähigkeit durch freie Elektronen zustande kommt, dann sollte man erwarten, daß die auftreffenden langsamen Elektronen durch das Innere hindurchgehen: das wurde durch den Versuch nicht bestätigt.

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 29. Februar 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Polanyi.

P. Harteck: „Über eine neue Form von Wasserstoffperoxyd“ (von K. H. Geib und P. Harteck).

Die Autoren haben bei der Temperatur der flüssigen Luft atomaren Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff reagieren lassen und dabei neben molekularem Sauerstoff 70%iges Wasserstoffperoxyd erhalten. Dieses unterscheidet sich von dem gewöhnlichen H_2O_2 dadurch, daß es bei -110° unter Aufschäumen schmilzt, während 100%iges H_2O_2 , der bekannten Form bei -2° , 70%iges bei -38° schmilzt. Das geschmolzene Produkt hat dieselben chemischen Eigenschaften wie gewöhnliches H_2O_2 . Nimmt man an, der vorhandene Sauerstoff sei durch Zersetzung von primär gebildetem H_2O_2 nach der Gleichung $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ entstanden, so berechnet sich die Ausbeute an primär entstandenem H_2O_2 zu 95%. Die Konzentration der zur Reaktion gelangenden H-Atome ist ohne Einfluß auf die H_2O_2 -Ausbeute. Die Ausbeute nimmt anfangs mit sinkender Temperatur zu, bleibt aber schon vor der Temperatur der flüssigen Luft konstant 95%. Vortr. gibt dieser Modifikation unter Vorbehalt die Konstitution $H-O-O-H$. Die Existenz zweier Modifikationen wurde bereits sehr lange, auch von Haber, angenommen. —

M. Polanyi: „Abstufung des Reaktionsvermögens organischer Halogenverbindungen“ (von H. v. Hartel, N. Meer und M. Polanyi).

Die Abstufung des Reaktionsvermögens organischer Halogenverbindungen wurde an der im Gasraum stattfindenden Reaktion: $RHg + Na_{Dampf} = NaHg + R$ (Hg = Halogen, R = organisches Radikal), in der nur R variiert wurde, untersucht. Das entstehende freie Radikal wurde mit Jod zum RJ umgesetzt. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen bereits beschrieben²⁾. An der Reihe $CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J$ ausgeführte Vorversuche hatten ergeben, daß CH_3F fast gar nicht mit Natriumdampf reagiert, daß bei CH_3Cl jeder 10⁴te Stoß mit dem Natriumatom zur Umsetzung führt, während bei CH_3Br jeder 100. Stoß erfolgreich ist, und CH_3J noch schneller reagiert. Die Chlorverbindungen erschienen demnach zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit am besten geeignet. Die Unter-

¹⁾ Vgl. auch Meissner: „Supraleitfähigkeit“, diese Ztschr. 43, 657 [1930], und 44, 279 [1931].

²⁾ H. v. Hartel, M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 102 [1931]; vgl. hier auch die Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.