

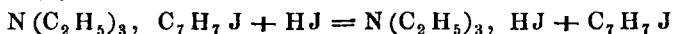
säure übersättigt, stark eingedampft und dann mit Platinchlorid versetzt. Es entstand keinerlei Trübung und es war also den Angaben von Meyer entgegen, kein Ammoniak oder höchstens unwägbarbare Spuren desselben zugegen. Beim Stehen schied die Flüssigkeit compacte wohlausgebildete Krystalle eines Platindoppelsalzes ab, die in Krystallform und Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Triäthylammoniumplatinchlorid besaßen. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Aetheralkohol gewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen:

0.3027 Gr. Subst. gaben beim Glühen 0.0964 Gr. Pt.

	Gefunden.	Ber. für $N(C_2H_5)_3HCl, PtCl_4$.
Pt	31.85	32.13

Durch diese Thatsachen ist das Auftreten von Triäthylamin ganz sicher gestellt. Was die Menge desselben betrifft, so steht sie zu der des gefundenen Benzyljodürs in annähernd richtigem Verhältniss. Es wurden nämlich 1.8 Gr. des Platindoppelsalzes erhalten.

Danach ist also die Zersetzungsgleichung, die ich früher aufgestellt habe:



in aller Strenge erwiesen und ein fernerer Streit darüber erscheint mir vollständig unmöglich.

412. Hermann W. Vogel: Chastaing's neue Theorie der chemischen Wirkung des Lichts.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In den Annales de Chimie et Physique, T. XI, p. 145, publicirt Mr. Chastaing eine Reihe interessanter Beobachtungen über die Rolle, welche das Licht bei chemischen Processen und speciell bei Oxydationen spielt¹⁾. So gern ich nun auch die darin enthaltenen Thatsachen anerkenne, soweit sie durch das Experiment erwiesen sind, so grosse Bedenken hege ich — und wie ich glaube, nicht allein — gegen die Deutung derselben.

Mr. Chastaing hält sich auf Grund seiner Beobachtungen für berechtigt anzunehmen, dass die chemische Wirkung der verschieden farbigen Strahlen auf unorganische Stoffe des Spectrums je nach ihrer Brechbarkeit verschieden sei, dass die violetten und blauen, und theilweise auch die grünen Strahlen reducirend, die rothen und gelben oxydirend wirken, „dass zwischen beiden Strahlengattungen ein neutraler Punkt liege, wo die chemische Wirkung des Lichts gleich 0

¹⁾ Die Abhandlung ist auszugsweise enthalten im „Naturforscher“, X. Jahrgang, p. 334.

sei, d. i. zwischen *D* und *E* an der Grenze von Grün und Gelb⁴. Die Thatsache, auf welche Mr. Chastaing diese Theorie gründet, sind fast ausschliesslich die Resultate seiner eigenen Experimente, die sich bei anorganischen Stoffen im Wesentlichen auf leicht oxydirbare Körper wie Manganoxydul, Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul, metallisches Arsenik, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium und Schwefelkalium beschränkten. In diesen Experimenten, die sämmtlich bei gleichen Temperaturen ausgeführt wurden, wurde die Oxydation gedachter Körper in der Dunkelheit verglichen mit der Oxydation hinter violetten, grünen und rothen Scheiben, und zwar wurde entweder die Menge des von den Salzen absorbirten Sauerstoffs direct gemessen, oder, wo es ausführbar war, die entstandenen Substanzen durch Titrirung bestimmt.

Versuche mit durch das Licht reducirbaren unorganischen Körpern hat Chastaing, zwei mit gelbem Quecksilberoxyd und Quecksilberjodür ausgenommen, nicht gemacht. Es liegen aber gerade über die reducirende Wirkung des Lichts eine Menge wohl constatirter Thatsachen vor, namentlich in Bezug auf Silbersalze, und es ist wohl selbstverständlich, dass wenn irgend eine Theorie Anspruch auf Gültigkeit erheben will, sie zuerst den Thatsachen Rechnung tragen muss, die am längsten bekannt und am besten studirt sind. In sofern erscheint es höchst auffällig, dass Chastaing diese Thatsachen theils völlig ignorirt, theils nur beiläufig in den Kreis seiner Besprechungen zieht und diese, um sie seiner Theorie anzupassen, in sehr fremdartiger Weise umdeutet.

Eine der bekanntesten Thatsachen ist die Wirkung des Lichts auf Chlorknallgas. Es ist nachgewiesen, dass die Vereinigung derselben am raschesten in blauem und violetttem Lichte erfolgt, und betrachtet man allgemein den Vorgang der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Chlor als analog der Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. In beiden Fällen steht ein elektropositiver Körper (*H*) einem elektronegativen gegenüber (*O* oder *Cl*). In beiden Fällen bilden die Componenten ein explosives Gasgemenge, das sich unter Licht- und Wärmeentwicklung in eine chemische Verbindung umwandelt. Kaum wird Jemand die *HCl*-Bildung anders als das Analogon eines Oxydationsprocesses auffassen, und da derselbe durch die blauen und violetten Strahlen (welche nach Chastaing nur reducirend wirken sollen) am kräftigsten eingeleitet wird, so steht er natürlich mit der Chastaing'schen Theorie im stärksten Widerspruch.

Hr. Chastaing umgeht diesen dadurch, dass er diesen Process als einen Reductionsprocess des Chlors auffasst. Er geht davon aus, dass dieses es ist, welches das blaue und violette Licht hauptsächlich absorbirt.

„L'absorption de la radiation lumineuse étant fait par le chlore,

c'est la modification qu'éprouvera le chlore qu'il faut considerer. La question ainsi posée, c'est la fixation de l'hydrogène sur le chlore, qui est l'action photochimique produite et non pas la fixation du chlore sur l'hydrogène ce qui serait un phénomène absolument inverse. Or la fixation de l'hydrogène sur du chlore pour former de l'acide chlorhydrique, l'hydrogénation du chlore est un fait analogue a l'hydrogénation des matières organiques: c'est une réduction!¹ (a. a. O., p. 179).

Ich glaube nicht, dass ein Chemiker sich dieser Anschauungsweise anschliessen wird, deren Consequenzen geradezu aller bisherigen Anschauungen auf den Kopf stellen, denn ist die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff ein Reductionsprocess, so muss man auch die Verbindung des Chlors mit den elektropositiven Metallen, z. B. mit Silber, als Reductionsprocess betrachten¹⁾, umsomehr, als Silber in dünnen Schichten das blaue Licht durchlässt.

Demnach müsste nach Chastaing im violetten Lichte eine besonders kräftige Vereinigung von Chlor und Silber stattfinden, während die Thatsachen lehren, dass gerade in diesen Strahlen eine Trennung des Chlorsilbers erfolgt.

Aber abgesehen von der wunderlichen Deutung des Verhaltens des Chlorknallgases, lassen sich die so umfassend studirten Verhalten der Silbersalze im Lichte in keiner Weise mit der Chastaing'schen Theorie in Einklang bringen. Ich habe nachgewiesen, dass Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber nicht blos für die stark brechbaren, sondern auch für die schwach brechbaren Strahlen empfindlich ist, dass die in diesen Strahlen vorgehende Veränderung des Bromsilbers, Chlorsilbers und Jodsilbers qualitativ absolut dieselbe in den rothen und gelben Strahlen, wie in den blauen, grünen und violetten, d. h. eine Reduction. Ich habe das ganz leuchtende Spectrum auf Bromsilber photographirt von Ultraviolett bis ins Ultraroth hinein, und wenn in dem Ultraroth und Roth zuweilen entgegengesetzte Wirkungen eintreten wie im Blau und Violett und statt des negativen Bildes alsdann ein positives erscheint, so liegt solches nur an der Gegenwart organischer Körper einerseits, und Einfluss fremden Lichts andererseits, wie ich solches in meinem Artikel über Photographie, der weniger brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums besprochen habe (siehe Pogg. Annalen, Bd. 160, p. 292.)

Arbeitet man mit reinem Chlorsilber, Bromsilber oder Jodsilber auf Pyroxilin, so bemerkt man von einer angeblichen oxydirenden Wirkung der gelben und rothen Strahlen nichts, noch viel weniger aber von einem „neutralen Punkt“ zwischen *D* und *E*. Im Gegen-

¹⁾ Auch der Verbindung in Sauerstoff mit Wasserstoff und andern Körpern dürfte dann als Reductionsprocess angesehen werden und würde damit Chastaing's Angabe von den oxydirenden Wirkungen gewisser Strahlen in ihr Gegentheil ungedeutet.

theil offenbart sich gerade hier noch eine ziemlich kräftig reducirende Wirkung des Lichts, die allmählig nach Ultraroth hin abnimmt.

Nächst der chemischen Wirkung des Lichts auf Silbersalze ist die Zersetzung der Kohlensäure im Licht unter Einfluss grüner Pflanzenblätter eines der interessantesten Phänomene. Dieser Process, bei dem Sauerstoff entweicht, ist wohl zweifellos als ein Reductionsprocess aufzufassen, und haben Timiriazeff's neueste Versuche gezeigt, dass diese Kohlensäurezerlegung am kräftigsten im rothen Lichte an Stelle des Hauptabsorptionsstreifens des Chlorophylls erfolgt, hier wirken demnach die rothen Strahlen nichts weniger als oxydirend, sondern im Gegentheil reducirend, im Gegensatz zu Chastaing's Theorie.

Nun stehen aber auch seine eigenen Zahlenangaben mit seiner Theorie nicht völlig im Einklang. Sie lassen allerdings erkennen, dass im rothen Lichte die oxydirbaren unorganischen Körper, welche er versucht hat, sich rascher oxydiren, als im Dunkeln, der Nachweis aber, dass die Oxydation im violetten Lichte (in Folge der reducirenden Wirkung desselben) langsamer als im Dunkeln erfolge, ist nur für drei Körper: Ferrohydrat, Manganhydrat und Eisenvitriol sicher geliefert, weniger sicher für Arsen und garnicht für arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium und Schwefelkalium. In Bezug auf diese Körper sagt Chastaing wiederholt: „la difference entre le violet et l'obscurité est faible“ (ib. 120, 121, 124). Somit sind die Zahlenangaben für die angebliche entgegengesetzte Wirkung der rothen und violetten Strahlen, welche Chastaing liefert, nicht einmal alle beweisend.

Nach dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse kann überhaupt von der chemischen Wirkung der Strahlen nur bei solchen Körpern die Rede sein, welche die betreffenden Strahlen absorbiren. Auch Chastaing ist dieser Zusammenhang nicht entgangen, dennoch unterlässt er es, die Absorptionsverhältnisse der von ihm untersuchten Körper anzugeben. Nun liefert er aber noch indirect Proben für seine Theorie. Er sagt, dass gelbes Quecksilberoxyd sich rasch im Lichte ändert. „Der Effect ist nach 3—4 Tagen sichtbar. Im weissen Lichte dagegen erfolgt dieselbe Wirkung, aber erst nach 10 Tagen“.

„Puisqu' ici la lumière violette, partie d'une somme, la lumière blanche, agit plus rapidement que cette somme, il en resulte qu'une partie du spectre, le rouge par exemple, a une action inverse de celle du violet“ (a. a. O., p. 155.)

Eine ähnliche Wirkung giebt er für Quecksilberjodür und für gewisse Mischungen an, die er nicht nennt. Ferner sagt er: les plaques d'argent insolé, exposées en rouge perdent toute sensibilité, giebt aber keineswegs in dieser Hinsicht selbst gemachte Experimente an, sondern scheint auf die älteren Angaben von Claudet, Herschel und

Draper zu fassen, die sich auf noch nicht enträthselte Phänomene auf Dagerreotypplatten beziehen; er giebt ferner die rothen und gelben Strahlen als fortschreitende und vernichtende aus (p. 154). Eigenschaften, die sich gegenseitig ausschliessen.

Dieses scheinbar mit seiner Theorie passenden Phänomen (die noch der näheren Untersuchung bedürfen, ehe sich darauf eine Theorie gründen lässt) stehen aber sehr positive, täglich zu beobachtende That-sachen in der Silberphotographie gegenüber, die sich damit durchaus nicht vereinigen lassen, dahin gehört die photographische Wirkung der farbigen Pigmente.

Nach Chastaing's Theorie sollte man annehmen, dass ein blau- etwa kobalt- oder ultramarinblau gefärbtes Papier besser auf photographische Platten wirken müssen, als weisses, indem erstere ja weniger von den angeblich oxydirenden, also die Reduction hindernden, rothen und gelben Strahlen enthalten. Der Versuch zeigt das Gegentheil; eine kobaltfarbene Figur auf weissem Papier wirkt weniger kräftig als Weiss.

Noch auffälliger ist dieses beim Krapplack. Dieser reflectirt neben Blau sehr beträchtliche Mengen an Roth, viel mehr als das Kobalt, und selbst als das Weiss. Nach Chastaing müsste sich hier der hindernde Einfluss des Roth bemerkbar machen, dennoch äussert dieses Krapproth eine äusserst kräftige photographische Wirkung, die der Wirkung des Ultramarins nur sehr wenig nachgiebt.

Fasse ich die bis jetzt bekannten That-sachen über die chemische Wirkung des Lichts auf unorganische Körper zusammen, so ergibt sich, dass Strahlen jeder Gattung sowohl oxydirende als auch reducirende Wirkungen hervorrufen können, je nach der Natur des Körpers von dem sie absorbiert werden, und dass es durchaus nicht gerechtfertigt ist, den weniger brechbaren Strahlen in allen Fällen eine oxydirende, den stärker brechbaren eine nur reducirende Kraft zuzuschreiben.

Dieser Satz findet aber durch Chastaing sogar selbst eine Bestätigung, indem er ausdrücklich angiebt, dass die Wirkung der violetten Lichtstrahlen auf organische Körper im Wesentlichen eine oxydirende sei und dass diese im violetten Licht sich stärker oxydiren als im rothen und in diesem wieder stärker als in der Dunkelheit. Ist die Oxydation des Terpentin- und Citronenöls in der Dunkelheit gleich 1, so ist sie nach Chastaing im rothen Lichte gleich 2, im violetten gleich 3 (a. a. O., p. 188). Aehnliche Zahlen giebt er für die Oxydation verschiedener Aldehyde und des Aethers. Chastaing begeht aber auch hier wieder den Fehler, aus diesen That-sachen viel zu allgemeine Schlüsse zu ziehen, die keineswegs für alle Körper gültig sein können. Er selbst liefert dafür Beispiele: Jodstärke wird am

stärksten im gelben Lichte gebleicht und erklärt er diese sehr treffend aus der starken Absorption des gelben Lichts durch jenen Körper (a. a. O., p. 207). Aehnliche Beispiele über das Bleichen von Pflanzenfarben im Lichte lieferten schon Hunt und Herschel, diese haben nachgewiesen, dass Blumenfarben im Allgemeinen in denjenigen Strahlen am besten gebleicht werden, die ihren eigenen Farben complimentär sind; die violetten am besten in grünem, die blauen am besten in gelbem und orangefarbenem Lichte.

„For example, yellows turning towards orange are destroyed with more energy by the blue rays; blues by the red orange and yellow rays; purples and pinks by yellow and green rays“. (Hunt, *Researches on light* 1854, p. 200.)

Die Farbstoffe werden demnach in denjenigen Strahlengattungen am stärksten gebleicht, welche von den Farbstoffen am stärksten absorbiert werden, und da man diese Bleichprocesse als Oxydationsprocesse aufzufassen berechtigt ist, so ist hiermit wieder der Beweis geliefert, dass die stärkste oxydirende Wirkung auf organische Körper keineswegs immer den violetten Strahlen zukommt.

Gleiches beweisen meine Versuche mit Bromsilber, welches ich unter Zusatz von Farbstoffen belichtete. Nach Chastaing's Anschauung sollen letztere durch ihre Fähigkeit wirken, sich im Licht leicht zu oxydiren resp. zu chloriren oder bromiren, und sollen dadurch die Reduction des Ag Br im Licht befördern. Nach dieser Theorie musste aber diese Wirkung sich am stärksten im Violett zeigen. Thatsächlich zeigt sich jedoch bei Anwendung von Cyanin, Methylviolett und Eosin das Maximum der Wirkung da, wo der Absorptionsstreifen der zugesetzten Farbstoffe liegt, d. h. unter Umständen im Grün, Gelb und Roth.

Eine andere Thatsache, die sich mit Chastaing's Theorie nicht vereinigen lässt, führt Chastaing selbst an: das Kaliumeisencyanid wird nicht nur im violetten, sondern auch im rothen Lichte reducirt. *Le ferricyanure considéré comme un sel ordinaire devrait s'être mieux conservé (!) dans le rouge que dans l'obscurité, moins bien dans le violet que dans l'obscurité et le rouge. Les analyses faites donnent ce second resultat mais ne donnent point le premier.* Die Thatsache, dass das gebildete Kaliumeisencyanür sich weiter zersetzt unter Oxydation, erklärt die vorhergehende keineswegs.

Merkwürdig ist ferner, dass Chastaing die photo-chemischen Eigenschaften des Guajacharzes völlig ignorirt und nur die photoelektrischen Eigenschaften desselben anführt. Gerade dieses von Wallaston und Herschel untersuchte Harz zeigt ein Verhalten, welches zu Chastaing's Theorie absolut nicht stimmt. Es wird nämlich durch die stärker brechbaren Strahlen unter Oxydation gebläut, von den schwach brechbaren orangefarbenen Strahlen unter

Reduction gebleicht! Hier liegt also die Reduction eines organischen Körpers vor, während nach Chastaing das Licht auf die organischen Körper nur oxydirend wirken sollen, und ferner geht diese Reduction gerade in den Strahlen vor sich, die nach Chastaing nur oxydirend wirken sollen. Es würde mir leicht sein, aus der Publication von Hunt und Herschel noch andere Belege gegen Chastaing's Theorie zu beschaffen. Das Gesagte wird hinreichen.

Wir sind somit nicht berechtigt, den stark brechbaren Strahlen ausschliesslich reducirende, den schwach brechbaren ausschliesslich oxydirende Wirkungen auf unorganische Körper [und ersteren stärker oxydirende Wirkungen auf organische Stoffe als letzteren] zuzuschreiben. Die oxydirende resp. reducirende Wirkung verschiedener Strahlengattungen erweist sich im Gegentheil als unabhängig von ihrer Farbe, sie hängt nur ab von der Fähigkeit lichtempfindlicher Körper, gewisse Strahlen zu absorbiren und der Fähigkeit gedachter Stoffe sich zu oxydiren oder zu reduciren.

Berlin, im October 1877.

413. A. Michael: Ueber die Einwirkung des Broms auf Aethylphtalimid.

Vorläufige Mittheilung.
(Eingegangen am 16. October.)

Obwohl die Kenntniss von Alkylaminen, in denen die Wasserstoffatome der Alkylgruppe durch Halogene ersetzt sind, in vielen Beziehungen von Interesse wären, sind solche Körper bisher nicht erhalten worden. Die Einwirkung von Halogenen auf Aethylamin wurde von Wurtz gleich nach der Entdeckung dieser Basis untersucht, und nicht basische Körper dabei erhalten, die nach der Ansicht des Entdeckers als zweifach halogenirte Aethylamine angesehen wurden, worin die basischen Wasserstoffatome des Amins durch Halogene ersetzt wären. Diese Ansicht ist von Tscherniak bewiesen worden, indem er durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Wurtz'sche Dichloräthylamin Triäthylamin erhielt. Später haben Geuther und Hofacker sich mit dem Chloriren des Aethylamins beschäftigt und erhielten bei längerer Einwirkung des Chlors das Perchloräthan.

Ich hielt es für nicht unwahrscheinlich, dass das Einführen eines Säurerestes in Aethylamin dem basischen Wasserstoffatome des Amins Halogenen gegenüber eine grössere Beständigkeit ertheilen werde, und man auf diese Weise zu Substitutionsproducten gelangen könnte, in denen die Wasserstoffatome der Aethylgruppe ersetzt wären.

Brom wirkt auf Diäthylamid im geschlossenen Rohr bei 100° langsam ein. Es gelang mir aber nicht eine zur Untersuchung hin-