

wird. Vom K konnte das Dicalciumsalz, vom Rb das Pentasalz noch nicht dargestellt werden.

Das  $\text{NH}_4$  nimmt bei dieser Doppelsalzbildung scheinbar eine Mittelstellung zwischen K und Rb ein, während es nach den krystallographischen Eigenschaften seiner Salze und Doppelsalze zwischen Rb und Cs zu stehen kommt<sup>1)</sup>.

## 712. Herm. Thiele: Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte.

[Aus dem Anorg.-chem. Lab. d. K. S. Techn. Hochschule zu Dresden.]  
(Eingegangen am 3. Dezember 1907.)

Im nachstehenden sind die Resultate einer größeren Untersuchung über die Wirkung ultraviolettreichen Lichtes gegeben, die in Verfolgung einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> unternommen worden ist, bei der die Bildung von Nitrit bei der Belichtung wäßriger Lösungen, die Spuren von Nitraten oder anderer stickstoffhaltiger Substanzen enthielten, nachgewiesen werden konnte. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberbogenlampe. Die Reaktionsgefäße waren ebenfalls aus Quarzglas geblasen.

### 1. Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der Belichtung von Wasser.

Zweck des Versuches: Es sollte festgestellt werden, ob unter dem Einfluß intensiver ultravioletter Bestrahlung besonders große Mengen Superoxyd gebildet würden. Ergebnis: Belichtetes Wasser: Mit Jodkalium und Stärke keine Reaktion, nach Ferrosulfatzusatz: starke Reaktion. Unbelichtetes Wasser in beiden Fällen: keine Reaktion.

### 2. Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd.

Ergebnis: Unbelichtetes Superoxyd titr. 0.307 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; belichtetes Superoxyd titr. weniger als 0.002 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Reaktion nach Schönbein etwa ebenso stark wie bei Versuch 1.

### 3. Bildung von Ameisensäure aus CO und $\text{H}_2\text{O}$ .

Versuchsordnung: Durchleiten von CO und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf durch den belichteten Quarzkolben. Ergebnis: Geringe oder keine Bildung von Ameisensäure.

<sup>1)</sup> s. z. B. A. E. H. Tutton, Ztschr. f. Krystallogr., Bd. 40 u. 42.

<sup>2)</sup> Arch. f. Hyg. 57, 47; Chem. Zentralbl. 1906, II, 446.

## 4. Belichtung von Ameisensäure.

Ergebnis: Unbelichtete Ameisensäure verbraucht 15.53 ccm  $\frac{1}{4}$ -Lauge, belichtete 14.47 ccm für jeden ccm.

Untersuchung des entwickelten Gases: 13.8 ccm  $\text{CO}_2$ , 0.1 ccm  $\text{O}_2$ , 1.3 ccm  $\text{CO}$ , 2.0 ccm Gasrest (brennbar).

5. Belichtung eines feuchten Gemisches von  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$ .

Versuchsordnung: Geschlossene Quarzkölbchen. Kontraktion: 3.1 % entspr. 1.4 ccm. Die Untersuchung des belichteten Gases ergab: 2.5 %  $\text{CO}_2$ .

6. Belichtung von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Versuchsordnung wie bei 5. Kontraktion weniger als 0.1 %. Die Untersuchung des belichteten Gases ergab: 0.9 ccm  $\text{CO}_2$ .

7. Belichtung eines Gemisches von feuchtem  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ .

Versuchsordnung wie bei 5. Kontraktion 0.4 %, entspr. 0.2 ccm.

## 8. Belichtung von Knallgas.

Baker<sup>1)</sup> fand geringe Volumverminderung bei 4-monatigem Belichten von feuchtem Knallgas. Weigert<sup>2)</sup> »sensibilisierte« die Reaktion durch Chlor. Ergebnis: Kontraktion 30 und mehr % des angewandten Knallgases.

9. Belichtung von trockenem  $\text{HCl}$  und Luft. (Deacon-Prozeß.)

Richardson<sup>3)</sup> hat gefunden, daß bei trocknen Gasen Sonnenbelichtung nicht wirkt. Weigert<sup>4)</sup> konnte bei seiner Versuchsordnung keine oder eine kaum merkbare Chlorbildung beobachten. Versuchsordnung wie 5. Ergebnis: Kontraktion: 7.8 %. Titration des Chlors: 2.4 mg bei 45 ccm Gesamtvolumen der Gase.

10. Belichtung von trockenem  $\text{HCl}$ .

Versuchsordnung wie 5. Kontraktion 1.2 %, entspr. 0.5 ccm. Mit Jodkalium und Stärke Bläuung, auf Zusatz von 1 Tr.  $\frac{1}{100}$ -Thio-sulfat verschwindend. Es ist kein oder nur spurenweise Chlor gebildet worden.

11. Belichtung von  $\frac{1}{10}$ - $\text{KNO}_3$ .

Ergebnis: Schon ein Tropfen der belichteten Lösung auf ein Reagenzrohr Wasser gibt mit Jodkaliumstärke in saurer Lösung sofort

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 406 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik [4] 24, 253 [1907].

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 51, 802 [1887].

<sup>4)</sup> Ann. d. Physik [4] 24, 254 [1907].

intensive Bläuung. Nitrit titriert mit  $\text{KMnO}_4$ . Belichtetes Nitrat: 24 mg  $\text{N}_2\text{O}_2$  berechnet auf 100 ccm.

## 12. Belichtung von Luft und Methylalkohol.

Versuchsordnung wie bei 5. Kontraktion 2.3 %.

Die mitgeteilten Ergebnisse können zum Teil durch kleine, schwer vermeidbare Messungsfehler infolge Diffusion der Gase durch Gummiverbindungen, Absorption usw. etwas beeinflusst sein. Die Versuche sollen fortgesetzt und Einzelheiten an anderem Orte mitgeteilt werden. Bis jetzt steht außer Frage die Bildung kleiner Mengen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die rasche Zerlegung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die von  $\text{H.COOH}$ , die Beschleunigung der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ , von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CO}$  und  $\text{O}_2$ , des Deacon-Prozesses und die Bildung von Nitrit aus Nitrat. Wahrscheinlich ist die Oxydation des Methylalkohols.

Dresden, den 2. Dezember 1907.

## 718. Arthur Michael und Harold Hibbert: Die »Ammoniak-Reaktion« zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keton-derivaten.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1907.)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> wurde nachgewiesen, daß in der »Ammoniakreaktion« kein sicheres Mittel zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten vorliegt. Um unseren Ansichten eine weitere Stütze zu liefern, haben wir das Verhalten des *Enol*-Diacetbernsteinsäureesters, des *Enol*-Tribenzoylmethans und des *Keto*-Dibenzoylacetylmethans gegen Ammoniak näher untersucht, und zwar mit folgenden Resultaten:

Der erste wird nach ganz kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus Ligroin als Keton, das zweite aus Chloroform als Gemisch von *Enol*-Salz und Keton, und das dritte aus Äthylbromid als *Enol*-Ammoniumsalz ausgefällt. Bezüglich der »Ammoniakreaktion« bietet das Verhalten dieser, in beiden Formen auftretenden Tautomeren ein Interesse; denn erstens wird durch Einwirkung von Ammoniak ein Enol als Keton ausgefällt; zweitens ein Enol teilweise als *Enol*-Salz, teilweise als Keton ausgeschieden, und drittens ein Keton als *Enol*-Salz niedergeschlagen. Während nach den letzten Äußerungen von Hautzsch<sup>2)</sup> »durch Ammoniakreaktion nur noch im Falle der Existenz

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4380 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3804 [1907].