

## b) Quarzgefäß.

Fraktion	Sbst.-Menge	ccm $n_{10}$ -Brom-Lsg.	% Enol
164—165 <sup>0</sup>	0.0695 g	3.7	30.6
165—166 <sup>0</sup>	0.0868 g	4.55	30.1
167—168 <sup>0</sup>	0.0754 g	3.75	28.6
170—172 <sup>0</sup>	0.0904 g	3.7	23.5

Ein wesentlicher Unterschied war also nicht zu erkennen. Nach 3 Tagen zeigten sämtliche Fraktionen einen Enolgehalt von rund 30 %.

## 2. Destillation bei 13 mm Druck:

Fraktion	Sbst.-Menge	ccm $n_{10}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Enol
55—61 <sup>0</sup>	0.1596 g	12.5	44.7
61—64 <sup>0</sup>	0.2110 g	14.1	38.15
65—66 <sup>0</sup>	0.1756 g	9.5	30.85

Die Fraktion von 61—64<sup>0</sup> destillierten wir nach 2 Tagen bei 4 mm:

Fraktion	Sbst.-Menge	ccm $n_{10}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Enol
45—46 <sup>0</sup>	0.1442 g	13.1	51.8
46—48 <sup>0</sup>	0.3242 g	20.1	35.3

Der Kolbenrückstand hatte einen Enolgehalt von 17.2 % (0.1224 g Sbst. entsprachen 3.7 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

3. Das Präparat für die aseptische Destillation destillierten wir bei 13 mm zwischen 60 und 65<sup>0</sup>. 0.2178 g Sbst. verbrauchten 11.4 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend 29.9 % Enol. Nach 2 Tagen wurde diese Fraktion bei 5 mm Druck destilliert. Nachdem die Hälfte des Kolbeninhalts übergegangen war, hatte der Rückstand einen Enolgehalt von 18.7 %: 0.1816 g Sbst. verbrauchten 6.1 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei weiterer Destillation zwischen 54 und 56<sup>0</sup>, bis ein Rückstand von wenigen Kubikzentimetern hinterblieb, zeigte der Kolbeninhalt einen Enolgehalt von 7.2 %: 0.1580 g Sbst. verbrauchten 2 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 289. Hanns John:

## Zur Kenntnis der chemischen Wirkung des Lichtes.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Deutsch. Hygien. Instituts, Prag, u. d. Institut für Hochgebirgs-Physiologie u. Tuberkulose-Forschung, Davos.]

(Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Von A. Eckert<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß aromatische Kohlenwasserstoffe, welche eine Seitenkette enthalten, durch Sonnenlicht bei Gegenwart von Anthrachinon und ungehindertem Luft- bzw. Sauerstoff-Zutritt in Carbon-säuren verwandelt werden.

Daß an diesen Oxydationsprozessen die ultraviolettten Strahlen nicht erheblich oder einzig und allein beteiligt sind, geht nach diesbezüglich angestellten Versuchen einerseits aus der Tatsache hervor, daß — unbeschadet des normalen Verlaufes derselben — für die meisten dieser Experimente Gefäße aus gewöhnlichem Glas (von einer Wandstärke bis 5 mm) verwendet werden konnten, andererseits ergab der Gebrauch von Uviol- oder Quarzkolben bzw. Belichtung mit Quecksilberdampf-Lampen keinen auffallenden Unterschied hinsichtlich des Beginnens der Reaktion und der Menge der in der Zeiteinheit gebildeten Säure.

<sup>1)</sup> B. 58, 313 [1925].

Um den Einfluß der Strahlen-Intensität zu konstatieren, soweit diese durch die geographische Breite und Höhe über dem Meeresspiegel der für die Durchführung dieser Versuche gewählten Orte bedingt ist, wurden — im Einverständnis mit A. Eckert — vergleichende Versuche in Prag (geogr. Breite  $49^{\circ}$ , Seehöhe 200 m), in Davos (geogr. Breite  $47^{\circ}$ , Seehöhe 1500 m) und in Mittel-Italien (geogr. Breite  $42^{\circ}$ , Seehöhe 400 m) durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend mitgeteilt werden.

Hierorts sei ausgesprochen, daß, wie erwartet, die Höhe als solche auf diese Vorgänge eine beschleunigende Wirkung ausübt; denn bei den Experimenten in Davos wurde in nahezu der gleichen Anzahl Sonnenstunden fast die doppelte Menge Benzoesäure gefunden, als die in Prag zur selben Zeit angestellten Parallelversuche ergaben.

Die in Davos im März erlangten Ergebnisse unterscheiden sich nur gering von den unter denselben Bedingungen in Mittel-Italien im September erzielten Resultaten.

### Beschreibung der Versuche.

In Erlenmeyer-Kolben derselben Form und Wandstärke von 500 ccm Fassungsraum wurden 200 ccm thiotolen-freies chemisch reinstes Toluol und 4 g sublimiertes Anthrachinon gegeben. Die Kolben waren mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchen sowohl ein, bei allen Versuchen gleich langes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr (lichte Weite: 3 mm), das knapp unter dem Kork mündete und zur Luftabfuhr diente, andererseits ein 30 cm langes, gerades Glasrohr desselben Durchmessers eingefügt war, welches letzteres 0.5 cm über der Flüssigkeitsoberfläche endete und durch das die Luftzufuhr erfolgte.

Die im Freien aufgestellten Gefäße wurden mehrmals im Tage von dem an ihrer Außenwand niedergeschlagenen Staub gut gereinigt und die Insolation ihrer Inhalte in der Weise vorgenommen, daß nur bei vollkommen klarer und unbedeckter Sonne, meist in der Zeit von  $\frac{1}{2}$  10 Uhr vormittags bis  $\frac{1}{2}$  4 Uhr nachmittags, belichtet wurde und, sobald die Sonne — wenn auch vorübergehend und auch nur leicht — bedeckt erschien, die Kolben sofort ins Dunkle kamen.

Zwecks Bestimmung der gebildeten Benzoesäure wurde 1 ccm des Reaktionsgemisches abpipettiert und, in 25 ccm absol. Alkohol gelöst, unter Gebrauch von Phenol-phthalein mit alkohol.  $n/_{10}$ -Kalilauge bis zum Auftreten der ersten Rotfärbung in der Kälte titriert.

Jeden Abend wurde der Inhalt der Gefäße in einen Meßkolben gegossen und das über Tag verdampfte Toluol ersetzt.

#### Versuche: Prag.

25. März 1924 nach	3	Sonnenstunden	0.06 % Säure
26. „ „ „ „ weiteren	4	„	0.15 % „
27. „ „ „ „ „	1	„	0.18 % „
28. „ „ „ „ „	3	„	0.25 % „
1. April „ „ „ „	5	„	0.33 % „
2. „ „ „ „ „	2	„	0.37 % „
3. „ „ „ „ „	3	„	0.44 % „
4. „ „ „ „ „	3	„	0.50 % „

Umsetzungsfaktor pro Sonnenstunde: 0.0208.

## Versuche: Davos.

Datum	Zeitpunkt	Dauer	Prozent Säure
10. März 1924	nach	2 Sonnenstunden	0.09 %
11. " " "	weiteren	5 " "	0.30 %
12. " " "	" "	6 " "	0.60 %
13. " " "	" "	1 " "	0.65 %
14. " " "	" "	4 " "	0.84 %
15. " " "	" "	3 " "	0.98 %
16. " " "	" "	2 " "	1.08 %
17. " " "	" "	4 " "	1.27 %

Umsetzungsfaktor pro Sonnenstunde: 0.0470.

## Versuche: Mittel-Italien.

Datum	Zeitpunkt	Dauer	Prozent Säure
25. Oktober 1923	nach	5 Sonnenstunden	0.2 %
26. " " "	weiteren	9 " "	0.55 %
27. " " "	" "	5 " "	0.74 %
28. " " "	" "	5 " "	0.98 %
29. " " "	" "	7 " "	1.22 %
30. " " "	" "	4 " "	1.40 %
1. November	" "	3 " "	1.52 %
2. " " "	" "	6 " "	1.75 %

Umsetzungsfaktor pro Sonnenstunde: 0.0397.

Dem Vorstand des Institutes für Hochgebirgs-Physiologie und Tuberkulose-Forschung in Davos, Hrn. Prof. Dr. A. Loewy, sei auch hier für sein außerordentliches Entgegenkommen gedankt, desgleichen Hrn. Dr. Fr. Noziczka für die gewissenhafte Durchführung der Kontrollversuche.

## 290. H. Remy: Über Chloroferriate substituierter Ammoniumbasen; ein Beitrag zur Koordinations-Chemie.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 29. Mai 1925.)

Unter den Chlorverbindungen des Eisens<sup>(3)</sup> waren auf Grund des von mir vor einigen Jahren durch eine vergleichende Betrachtung der koordinativ gesättigten Sauerstoffsäuren abgeleiteten „Gesetzes der homöopolaren Atombindung“<sup>(1)</sup> solche mit den Koordinationszahlen 5 und 7, falls überhaupt diese Koordinationszahlen vorkommen, zu erwarten. Das Gesetz der homöopolaren Atombindung lautet: „Werden durch Einbeziehung in die Valenzsphäre eines fremden Atoms die Elektronen von ihrem eigenen Atom nicht völlig abgespalten, so suchen sie in zweiter Linie auch in ihrem ursprünglichen Verbandsverbande einen durch Stabilität ausgezeichneten Verein zu bilden.“ Den „Verein“, der durch die verschiedenen Atomen gleichzeitig angehörenden Elektronen gebildet wird, habe ich, sofern er um das Zentralatom eines Komplexes zustande kommt, als Zentralverein der Elektronen bezeichnet. Wie ich gleichfalls früher<sup>(2)</sup> gezeigt habe, ergibt sich, wenn man sich auf den Boden der Theorie von den Zentralvereinen stellt, für sämtliche Platinmetalle die Zahl 12 als Vereins-Elektronenzahl. Bei Ruthenium und Osmium

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 116, 255 [1921].

<sup>2)</sup> in einem Vortrag auf der 34. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, vergl. Z. Ang. 34, 216 [1921]. Die darin gebrachten Überlegungen werden demnächst an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden.