

430. Oskar Baudisch: Über die Wirkung des Lichtes auf Ferrocyanalkalium-Lösung (II. Mitteil.).

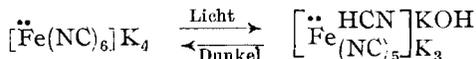
[Aus d. Rockefeller-Institut für medizin. Forschung, New-York.]

(Eingegangen am 13. Juni 1929.)

O. Baudisch und L. W. Bass¹⁾ haben in der ersten Mitteilung über dieses Thema darauf aufmerksam gemacht, daß Sauerstoff bei dieser Licht-Reaktion eine große Rolle spielt. Es wurde nun weiter gefunden, daß in einem bestrahlten System auch die geringsten Spuren Sauerstoff einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben können, und daß die bisherigen Angaben über Arbeiten im luft-freien System durchaus nicht richtig sind, weil unter den angegebenen Versuchs-Bedingungen immer genügend Sauerstoff vorhanden war, um diese Licht-Reaktion zu beeinflussen und falsch zu beurteilen²⁾. Die meisten diesbezüglichen Arbeiten haben ferner unter dem Mangel gelitten, daß die Ferrocyanalkalium-Lösungen zur Entfernung des Sauerstoffs gekocht wurden, wobei sich das komplexe Cyanid immer, wenn auch nur zum geringen Teil, zersetzt. Um die widersprechenden Angaben über den licht-chemischen Zerfall von Ferrocyaniden aufzuklären, wurde eine Methodik ausgearbeitet, um vollkommen sauerstoff-freie Ferrocyanalkalium-Lösungen bei Zimmer-Temperatur herzustellen. Ferner wurde eine einfache Apparatur geschaffen, in der man in vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff arbeiten konnte. In einem wirklich luft-freien System muß das als Indicator auf Sauerstoff zugesetzte Brenzcatechin-ferro-alkalisalz schneeweiß bleiben. Die geringste Spur Luft oder Sauerstoff genügen bekanntlich, um diese weiße Verbindung rosa oder violettrot zu färben³⁾.

Wir arbeiteten in einem durchsichtigen Quarz-Scheidetrichter mit 35 cm langem und 3.5 cm breitem Hals, der vor jedem Versuch mit dem Bunsen-Brenner ausgeglüht wurde, um jede Spur okkludierten Sauerstoffs herauszutreiben. Der gleichfalls aus Quarz hergestellte Hahn befand sich während des Versuches unter vorher stark erhitzter Vaseline. Der Abschluß durch eine 6 cm hohe Vaseline-Schicht verhindert auch von oben her jeden Zutritt von Sauerstoff. Wenn wir also von einem „luft-freien“ System sprechen, so meinen wir eine Versuchs-Anordnung, in der Sauerstoff auch nicht in Spuren anwesend ist und auch im Laufe von Tagen nicht zutreten kann. Unter einem „luft-haltigen“ System verstehen wir hingegen jedes System, welches Luft oder Sauerstoff enthält, gleichgültig in welchen Mengen. Den bisherigen Arbeiten über die Licht-Empfindlichkeit der gelben Blutlaugensalz-Lösungen hat es an dieser scharfen Unterscheidung gemangelt, und daraus erklären sich wohl auch die widersprechenden Angaben in der Literatur⁴⁾.

Belichtet man Ferrocyanalkalium in einem luft-freien System in neutraler Lösung, so ist die Licht-Reaktion anfangs vollkommen umkehrbar. Die neutrale Lösung wird im Licht alkalisch und im Dunkeln wieder neutral:



¹⁾ B. 55, 2698 [1922].

²⁾ Emil Baur: Notiz über die Licht-Empfindlichkeit des gelben Blutlaugensalzes, Helv. chim. Acta 8, 403 [1925].

³⁾ Weinland u. Binder, B. 45, 148 [1912].

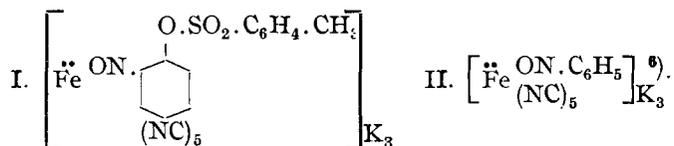
⁴⁾ Haber, Ztschr. Elektrochem. 11, 846 [1906]; Baur, l. c.

G. Rossi und C. Bocchi⁵⁾ haben diesen Vorgang quantitativ verfolgt und gefunden, daß eine Ferrocyanalium-Lösung unter Abschluß von Luft bei 45 Min. langer Belichtung KOH bildet, welches im Dunkeln wieder vollständig verschwindet. Bei einer zweiten Belichtung jedoch hinterbleibt auch im Dunkeln ein kleiner Rest KOH, der sich bei wiederholter Belichtung vergrößert.

Bestrahlt man eine klare, farblose Ferrocyanalium-Lösung in kohlen-säure-haltigem Wasser in einem luft-freien System, so tritt fast momentan eine weiße Trübung auf, die sich nach und nach zu einem schneeweißen Niederschlag ausbildet. Das Licht erzeugt in der schwach sauren Lösung momentan Ferro-Ionen, welche mit Ferrocyanalium bzw. mit dem im Licht gebildeten Kalium-pentacyano-aquo-ferroat (Ferro-aquo-salz) reagieren und schneeweiße Ferro-ferrocyanide bilden. Der Niederschlag ist anfangs zum größten Teil kolloidal gelöst. Alkalisiert man nun mit Natronlauge, so fällt schneeweißes Ferrohydrat aus. — Nach dem Absetzenlassen des flockigen Niederschlages wird die klare, vollkommen sauerstoff-freie, farblose Lösung aufs neue bestrahlt. Es entsteht fast momentan eine intensive Gelbfärbung, die im Dunkeln in wenigen Minuten wieder vollkommen verblaßt.

Wir haben schon früher nachgewiesen, daß eine Ferrocyanalium-Lösung bei Bestrahlung im luft-freien System Ferro-aquo-salz bildet, welches man durch charakteristische Farbenreaktionen nachweisen kann. Bestrahlt man somit im luft-freien System eine Ferrocyanalium-Lösung, so besitzt sie nach der Bestrahlung für eine kurze Zeit (10—20 Min.) ganz charakteristische Eigenschaften, die sie im Dunkeln wieder verliert. Es reagiert z. B. die ursprüngliche, unbestrahlte Lösung nicht mit wäßriger Nitroso-benzol-Lösung, aber nach kurzer Bestrahlung unter guter Kühlung gibt die Lösung mit Nitroso-benzol eine tiefviolette Färbung. Es genügt 15 Min. langes Stehen der bestrahlten Blutlaugensalz-Lösung im Dunkeln, um die Reaktion mit Nitroso-benzol wieder vollkommen negativ zu gestalten.

Die Ferrocyanalium-Lösung hat somit im Licht Eigenschaften erhalten, die sie im Dunkeln rasch verliert. Durch den Einfluß des Lichtes ist eine Koordinationsstelle frei geworden, und das gebildete neue „aktive“ Salz ist imstande, bestimmte Stoffe in die innere Sphäre zu ziehen und koordinativ zu binden. Es ist erstaunlich, welche großen Moleküle fest gebunden werden können. So haben wir z. B. Verbindungen von der Zusammensetzung I und II



isoliert und analysiert. Für den Nachweis von Spuren durch Belichtung aus Ferrocyanalium entstandenen Ferro-aquo-salzes eignet sich ausgezeichnet eine farblose, wäßrige Lösung von Nitroso-benzol. Die geringen Mengen des in Wasser gelösten Nitroso-benzols genügen, um ein Salz der Zusammensetzung II zu bilden, welches gegen verd. Säuren und Alkalien

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 816 [1925].

⁶⁾ siehe auch Livio Cambi, Atti R. Accad. Lincei [5] 23, 812 [1914], 24, 435 [1915], [6] 3, 8 [1916].

sehr beständig ist und in wäßriger Lösung, selbst in starker Verdünnung, die charakteristische violette Färbung zeigt.

Diese Farbenreaktionen sind ganz allgemein sehr empfindliche Reaktionen, um die Bildung von Pentacyan- aus Hexacyan-Verbindungen nachzuweisen, dabei ist es ohne Belang, ob die Ferrocyanalkalium-Lösung im luft-freien oder luft-haltigen System bestrahlt wird. Wir haben außer der Nitroso-benzol-Reaktion noch drei neue Farbenreaktionen gefunden, welche sich ausgezeichnet dazu eignen, sowohl einen Einblick in den Mechanismus dieser Licht-Reaktion zu erhalten, als auch die geringsten Spuren Sauerstoff in einer bestrahlten Ferrocyanalkalium-Lösung nachzuweisen. Im luft-freien System sind natürlich alle drei Reaktionen negativ und unterscheiden sich somit vollkommen von der erwähnten Nitroso-benzol-Reaktion.

Die drei neuen Reagenzien sind die folgenden: 1. 5-Amino-uracil, 2. Natriumazid, 3. Phenol-phthalin (reduziertes Phenol-phthalein). Eine Ferrocyanalkalium-Lösung, bestrahlt oder unbestrahlt, gibt im luft-freien System mit keinem der drei erwähnten Reagenzien eine Färbung. Im luft-haltigen System gibt eine auch nur wenige Sekunden oder Minuten bestrahlte gelbe Blutlaugensalz-Lösung mit 5-Amino-uracil eine tiefblutrote, mit Natriumazid eine prachtvoll violette und mit Phenol-phthalin eine tiefrote Färbung.

Die Reaktion mit 5-Amino-uracil beruht, wie ich glaube, im wesentlichen auf demselben Prinzip wie die erwähnten Farbenreaktionen mit Nitroso- oder Hydroxylamin-Verbindungen, d. h. auf der Bildung einer Einlagerungs-Verbindung⁷⁾. Während aber 5-Amino-uracil selbst mit Ferrocyanalkalium oder Ferro-aquo-salz keine Farbenreaktion gibt, genügen Spuren aktivierten Sauerstoffs, um die Aminoverbindung zu einem Amin-oxyd bzw. zu einem Hydroxylamin zu oxydieren, das mit 2-wertigem Eisen eine tiefblutrot gefärbte Einlagerungs-Verbindung bildet. Die Reaktion ist sowohl ein äußerst empfindliches Reagens auf Pentacyan-Verbindungen, als auch auf Sauerstoff. Es ist in der voranstehenden Abhandlung erläutert worden, daß diese Oxydation nicht durch gewöhnliches Ferri-Ion oder ein Ferrikomplex-Ion erfolgt, sondern daß der durch das Ferrokomplex-Ion koordinativ gebundene Sauerstoff oxydierend wirkt.

Die zweite Reaktion, die Bildung einer violetten Färbung mit Natriumazid, beruht auf der Bildung von violett gefärbtem Natrium- bzw. Kalium-pentacyano-aquo-ferriat, neben einem komplexen Azid, welches sehr leicht hydrolysiert wird. Der vermutliche Mechanismus dieser Reaktion ist in der voranstehenden Mitteilung⁸⁾ besprochen worden. Die Oxydation des zweiwertigen Eisens im Ferrocyanalkalium kann natürlich nur dann erfolgen, wenn Sauerstoff vorhanden ist, und somit ist auch diese Reaktion geeignet, Spuren Sauerstoff nachzuweisen.

Reduziertes Phenol-phthalein⁹⁾, welches wir als drittes Reagens angegeben haben, eignet sich in Abwesenheit von H_2O_2 sehr gut zum Nachweis geringster Mengen komplexer Ferricyanide neben großen

⁷⁾ L. Cambi (l. c.) hat nachgewiesen, daß die Farbenreaktionen, welche verschiedene Ketone mit Nitroprussidnatrium geben, auf der Bildung eines komplexen Ions beruhen, das die Gruppierung des betreffenden Nitroso-ketons enthält.

⁸⁾ Über katalytische Sauerstoff-Übertragung durch Eisensalze, B. 62, 2699 [1929].

⁹⁾ Glaister, John, Brit. Med. Journ. 1, 650 [1926].

Mengen Ferrocyaniden. Über dies Reagens wird in einer späteren Abhandlung Genaueres berichtet werden. Es ist sehr bemerkenswert, daß reduziertes Phenol-phthalein, mit Wasserstoffsperoxyd gemischt, sowohl mit Hämoglobin als auch mit eisenhaltigen Blut-Abbauprodukten, mit Blutkohle und mit gewissen eisenhaltigen Mineralwässern eine Rotfärbung gibt, und sich somit als ein sehr spezifisches Reagens auf gewisse Eisenkomplexe erweist¹⁰⁾.

Es muß hier noch auf den Unterschied zwischen einer autoxydierten Ferro-aquo-salz-Lösung und einer an der Luft belichteten Ferrocyanalium-Lösung bezügl. ihres Gehaltes an Ferro- und Ferri-Eisen aufmerksam gemacht werden. Die erstere Lösung, welche anfangs nur 2-wertiges Eisen und aktivierten Sauerstoff enthält, oxydiert die reduzierte Phenol-phthalein-Lösung nicht, während die belichtete Ferrocyanalium-Lösung neben aktiviertem Sauerstoff (Peroxo-Oxydation), gleich im Beginn der Bestrahlung auch komplexe Ferri-Ionen enthält und somit mit Phenol-phthalein eine intensive rote Färbung gibt. Ich entnehme daraus, daß höchstwahrscheinlich der aus der inneren Sphäre durch Licht-Energie verdrängte Peroxo-Sauerstoff ein stärkeres Oxydationsvermögen besitzt als im Dunklen, was mit der Neubergschen Beobachtung der Eisen-Licht-Katalysatoren in Beziehung zu stehen scheint.

Um bei den hier beschriebenen Versuchen den Unterschied zwischen einem luft-haltigen und einem luft-freien System experimentell noch eindrucksvoller zu gestalten, wurden folgende Versuche unternommen: Aus meinen früheren licht-chemischen Versuchen geht hervor, daß die Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten und Aldoximen¹¹⁾ im langwelligen sichtbaren Licht nur sehr langsam erfolgt, während sie im ultravioletten Licht fast momentan vor sich geht. Es wurde das Ferro-cyanalium in kohlenensäure-haltigem, sauerstoff-freiem Wasser gelöst und der Lösung Kaliumnitrat zugefügt. Im langwelligen Licht entsteht sofort eine weiße Fällung, daneben aber auch eine vorübergehende Gelbfärbung, die im Dunklen sehr rasch wieder vollständig verschwindet. Es wurde, um ultraviolettes Licht möglichst auszuschließen, das Licht einer Bogenlampe durch eine starke Glasplatte, welche mit fließendem Wasser gekühlt wurde, filtriert. Nimmt man nun die Glasplatte fort und belichtet den Inhalt des Quarzkolbens (wieder unter sehr guter Kühlung) direkt mit dem Licht der Bogenlampe, so bilden sich in der zuvor farblosen, klaren Lösung intensiv grünblau gefärbte Streifen, welche die Bildung von Berlinerblau anzeigen. Durch den Einfluß des ultravioletten Lichtes wurde aus Kaliumnitrat Sauerstoff abgespalten, der die gleichzeitig gebildeten Ferro-Ionen zu Ferri-Ionen oxydiert, worauf sich Berlinerblau bildet.

Wird der gleiche Versuch unter Zusatz von Kaliumnitrat und Natriumazid ausgeführt, dann bildet sich bei der Bestrahlung im ultravioletten Licht nicht Berlinerblau, sondern Ferri-aquo-Salz, wodurch sich der Versuch besonders eindrucksvoll gestaltet. Im Hals der belichteten Quarz-Scheidetrichter entstehen tiefviolette gefärbte Liesegangsche Ringe, was

¹⁰⁾ O. Baudisch u. D. Davidson, Natural Mineralwaters in the light of modern research, Arch. Internat. Med. 40, 496—520 [1927].

¹¹⁾ O. Baudisch, Zur Frage der Assimilation anorganischer stickstoff-haltiger Verbindungen in den Pflanzen. Naturwiss., Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation, B. 52, 40 [1919] (siehe auch die dazu gehörigen 14 vorhergehenden Mitteilungen).

gleichzeitig den kolloidalen Charakter der Licht-Reaktion anzeigt. Der aus dem Nitrat im kurzwelligem Licht abgespaltene Sauerstoff oxydiert in Gegenwart von Natriumazid das gebildete Ferro-aquo- zum Ferri-aquo-salz, welches sich in den tief violettblauen Ringen zu erkennen gibt. Im Dunklen verblaßt das intensive Violett und geht allmählich in Berlinerblau über.

Belichtet man Ferricyankalium-Lösungen in Gegenwart von Natriumazid und Luft, dann bilden sich in der rotbraunen Lösung tief blaurote Schlieren, welche auf die Bildung von Ferri-aquo-salz hinweisen, da eine künstliche Mischung von Ferri-aquo-salz und Ferricyankalium eine ganz ähnliche Färbung gibt. Belichtet man längere Zeit unter guter Kühlung, dann färbt sich der Inhalt tief violett, und man kann leicht die Bildung von Ferri-aquo-salz durch Reaktionen nachweisen.

Nimmt man an Stelle von Nitraten Formaldoxim, dann bilden sich in einem luft-freien, schwach kohlen-sauren System, welches außer Ferrocyan-kalium auch noch Natriumazid enthält, bei Bestrahlung mit lang-welligem Licht schneeweiße Liesegangsche Ringe von Ferrocyanat. Belichtet man mit kurzwelligem Licht, so färbt sich der Inhalt des Quarz-kolbens tief violett, weil jetzt aus dem Formaldoxim Sauerstoff abgespalten wird.

Beschreibung der Versuche.

Durch 4 große Flaschen von je 50 l Inhalt, welche mit destilliertem Wasser gefüllt waren, wurde einige Tage lang Kohlensäure aus einem Zylinder geleitet, um den größten Teil des gelösten Sauerstoffs zu vertreiben. Hierauf wurden je 100 g Eisenpulver (Eisen aus Eisencarbonyl¹²⁾) eingetragen und nochmals mehrere Tage Kohlensäure hindurch geleitet. Das äußerst fein verteilte Eisen löst sich unter Wasserstoff-Entwicklung, und es bildet sich eine klare Ferrobicarbonat-Lösung. Die aus der vierten Flasche entweichende Kohlensäure ist nun völlig sauerstoff-frei. Für die Ausführung der Versuche diente ein ca. 1¹/₂ l fassender, durchsichtiger, für diese Zwecke besonders hergestellter Quarz-Scheidetrichter, dessen Hals 35--40 cm lang und 3,5 bis 4 cm breit ist. Da der Hahn ebenfalls aus Quarz bestand, konnte der ganze Scheidetrichter vor jedem Versuch ausgeglüht werden um Gase, vor allem Sauerstoff, daraus zu entfernen. Das Ausglühen geschah unter gleichzeitigem Durchleiten von sauerstoff-freier Kohlensäure. Der Hahn wurde hierauf in einem Pyrex-Becherglas mit Vaseline überdeckt und die Vaseline auf hohe Temperaturen erhitzt, um die eventuell darin enthaltene Luft zu vertreiben. Von der vierten großen Flasche reichte ein Glasrohr direkt durch den Hals bis zum Hahn des Quarzrichters (CO₂-Einleitungsrohr) und eines vor dem Inhalt der vierten Flasche bis etwa in die Hälfte des langen Scheidetrichter-Halses. Die Ferrobicarbonat-Lösung konnte bei dieser Anordnung direkt aus der vierten Flasche durch Kohlensäure-Druck in den Scheidetrichter gepreßt werden. Nach dem Ausglühen und Erkalten wurde der Quarz-Scheidetrichter bis etwas über die Hälfte des langen Halses mit der klaren Lösung gefüllt. Die Absperrung der Ferrobicarbonat-Lösung von der atmosphärischen Luft gelang durch Aufgießen einer ca. 6 cm hohen

¹²⁾ Das Eisenpulver ist uns durch die liebenswürdige Vermittlung von Hrn. Hugo Hill (New-York) von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Abteil. Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt worden. Den Genannten sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Schicht durch Erhitzen flüssig gemachter, weißer Vaseline. Die Absperrung des Scheidetrichter-Inhaltes mit Vaseline erhält ein darin befindliches, luft-freies System dauernd frei von Sauerstoff. Erwärmt man nun die klare, durchsichtige Ferrobicarbonat-Lösung, so entweicht Kohlensäure durch die flüssig erhaltene Vaseline, und schneeweißes Ferrocarbonat scheidet sich aus. Das Ferrocarbonat setzt sich nach einigen Tagen ab und kann durch den in der flüssigen Vaseline befindlichen Hahn abgelassen werden. Will man den Rest des gelösten Ferrocarbonates entfernen, so muß man die Flüssigkeit mit Natronhydrat neutralisieren, bzw. schwach alkalisieren.

Um feste Körper (festes Ätznatron, Ferrocyanalkalium, Natriumazid usw.) in das luft-freie System sauerstoff-frei eintragen zu können, wurde folgende Technik verwendet, die sich gut bewährte: Der untere Teil der Vaseline-Schicht im Scheidetrichter-Hals (ca. 3 cm hoch) wurde von außen mit einer Kohlensäure-Aceton-Mischung umgeben und dadurch steinhart gefroren, während der obere Teil mit einem Bunsen-Brenner erhitzt und flüssig gehalten wurde. Durch den oberen flüssigen Teil wurde dauernd die oben erwähnte sauerstoff-freie Kohlensäure geleitet und die einzutragende Substanz in Pulverform gegeben. Durch das Erwärmen der Vaseline und den dauernden lebhaften CO_2 -Strom wurde das Pulver von anhaftender Luft befreit. Hierauf wurde die Kältemischung entfernt und die ganze Vaseline-Schicht verflüssigt. Das Pulver fällt nun in das kalte Wasser und wird durch Umschütteln zur Lösung gebracht. Zu diesem Zweck wurde die ganze Vaseline-Schicht mit Kohlensäure-Kältemischung in wenigen Minuten hartgefroren.

Löst man z. B. 5 g reinstes Kahlbaumsches Ferrocyanalkalium in 1 l Wasser luft-frei auf, so ist die Lösung vollkommen farblos. In schwach kohlenensäure-haltigem oder in ganz neutralem Wasser färbt sie sich im direkten Sonnen- oder im Bogenlicht intensiv gelb, und im Dunklen wird sie rasch wieder farblos. Es tritt aber gleichzeitig eine schwache, weiße Trübung auf, die sich bei abermaliger Belichtung immer mehr verstärkt.

Bei dem Versuch mit Kaliumnitrat und Natriumazid ist es günstiger folgendermaßen zu verfahren: Man gibt das fein gepulverte Nitrat oder das Natriumazid (oder beides) in den Quarz-Scheidetrichter und leitet Kohlensäure einige Stunden durch das Pulver. Hierauf läßt man nur ca. 100 ccm Ferrobicarbonat-Lösung einfließen und kocht den Inhalt. Es lösen sich die zuvor eingetragenen Stoffe auf, und das beim Kochen ausgeschiedene weiße Ferrocarbonat setzt sich leicht ab. Man kann den Niederschlag bequem durch den Hahn ablassen. Die zurückgebliebene klare Lösung enthält die Stoffe, die man für die früher beschriebenen Versuche braucht, gelöst. Man füllt hierauf den Kolben mit kalter Ferrobicarbonat-Lösung und verfährt in der gleichen Weise, indem man das gepulverte Ferrocyanalkalium luft-frei durch die Vaseline einträgt. Bei allen Licht-Versuchen wurde der Scheidetrichter mit fließendem Eiswasser gekühlt, um eine reine Licht-Wirkung zu erzielen, d. h. Wärme-Strahlen auszuschalten. Bei den Versuchen mit Kaliumnitrat wurden eisen-haltige Kohlen in der Bogenlampe verwendet, um kurzwelliges Licht zur Einwirkung zu bringen. Die als Licht-Filter verwendete Glasplatte war 0.5 cm dick und wurde ebenfalls mit fließendem Wasser gekühlt. Die Licht-Reaktionen mit Ferrocyanalkalium-Lösung erfolgen am intensivsten mit jenen kurzwelligen Strahlen, welche auch im Sonnen-

spektrum vorhanden sind, jedoch wurden genauere Messungen bisher nicht unternommen.

Bei einer anderen Versuchs-Anordnung wurde in 1 l Wasser 1 g Natriumazid und 1 ccm wäßrige käufliche Formaldoxim-Lösung gegeben und durch Erwärmen im CO_2 -Strom der Sauerstoff ausgetrieben. Die ganz schwach gelblich gefärbte Lösung wird unter Kühlung mit Kohlenbogen-Licht bestrahlt. Es treten fast momentan schneeweiße Liesegangsche Ringe und Schlieren auf, die sich langsam absetzen. Dieses Phänomen weist auf die fast momentane Bildung von Ferro-Ionen hin, die mit Ferrocyanhexa- und -pentacyan-Ionen reagieren und weiße Ferro-ferrocyan-komplexe bilden. Erst durch lange, intensive Bestrahlung (ca. 5 Min.) färbt sich der Inhalt des Kolbens violett. Das Licht spaltet aus Formaldoxim Sauerstoff ab, der das Ferro-aquo- in Ferri-aquo-salz verwandelt. Nach Entfernen der Lichtquelle verschwindet allmählich die violette Färbung, und es bildet sich wenig Berlinerblau.

Zusammenfassung.

In einer neutralen oder schwach kohlensauren, luft-freien Ferro-cyankalium-Lösung bilden sich im Kohlenbogen-Licht oder im direkten Sonnenlicht gewöhnliche Ferro-Ionen neben Pentacyan-aquo-ferroat-Ionen. In Gegenwart von Luft und Licht werden die gelben Ferroat-Ionen momentan zu tief violett gefärbten Pentacyan-aquo-ferriat-Ionen oxydiert, welche mit den erstgenannten unter Bildung höherer Komplexe reagieren, die wieder nur eine schwach gelbe Farbe besitzen. Gibt man zu dem zu bestrahlenden System Natriumazid, dann unterbleibt die erwähnte Komplexbildung, und es wird die gelbe Ferrocyankalium-Lösung direkt zu der tief violett gefärbten Kalium-pentacyan-aquo-ferriat-Verbindung oxydiert. In einem luft-freien System wird das Eisenatom im Ferrocyankalium infolge der Mobilisierung von Nebenvalenzen durch Licht aktiviert. Im Dunklen bildet sich die ursprüngliche inaktive Verbindung wieder rasch zurück.

In einem luft-haltigen System bilden sich im Licht neben gewöhnlichen Ferri- und Ferriat-komplex-Ionen auch noch Peroxo-Verbindungen, denen ein besonderes Oxydationsvermögen zukommt, worüber in der voranstehenden Abhandlung eingehender berichtet wurde.

431. G. Rankoff: Über die Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure mittels Schwefels.

[Aus d. Technolog. Institut d. Universität, Sofia.]
(Eingegangen am 12. August 1929.)

M., C. und A. Saytzeff¹⁾ haben gefunden, daß sich Ölsäure in Elaidinsäure verwandelt, wenn sie mit einer gesättigten NaHSO_3 - bzw. SO_2 -Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stdn. einer Temperatur von 180° bzw. 24 Stdn. einer solchen von 200° ausgesetzt wird. Dabei wurden von ihnen in der Reaktionsmischung SO_2 , H_2SO_4 und freier Schwefel festgestellt. A. Saytzeff²⁾ erklärte den Mechanismus dieser Umwandlung durch Anlagerung und Wiederabspaltung der Elemente der schwefligen Säure. Die auf obigem Wege erhaltene Elaidinsäure hatte den Schmp. 51–52°, während die von vielen anderen Autoren³⁾ aus Ölsäure und N_2O_3 gewonnene Elaidin-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 73 [1894].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 85 [1894].

³⁾ D. Holde u. K. Rietz, B. 57, 99 [1924].