

Photochemische Untersuchung über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide.

(Eine neue umkehrbare photochemische Reaktion)

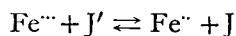
Von

Nobuji Sasaki.

(Eingegangen am 29. Januar, 1922.)

Unter den zahlreichen photochemischen Vorgängen lassen sich nur eine ganz beschränkte Anzahl umkehrbarer photochemischer Reaktionen in Bezug auf den gasförmigen, flüssigen, ebenso wie auf den festen Zustand erwähnen. Bisher hat man noch keinen Fall gefunden, wo die wässrige Salzlösung etwa eine wichtige Rolle gespielt hätte. Doch schon aus dem Grunde, dass bei wässrigen Salzlösungen die thermodynamischen, elektrochemischen und viele andere wichtigen Beziehungen deutlicher und genauer zur Verfügung stehen, ist es sehr wünschenswert, auch auf diesem Gebiete ein solches Beispiel haben zu können.

Die Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung, die die Jodabscheidung zur Folge hat, wird oft zum analytischen Zwecke angewandt, und ihre quantitativen Beziehungen wurden schon von Seubert¹ untersucht. Nach ihm verläuft die Reaktion mit einer mässigen Geschwindigkeit bis zu einem Gleichgewichtszustande, welcher seinerseits bei der Umsetzung zwischen Ferrosalzen und freiem Jod erreicht werden kann. Also sind die Reaktionen im Sinne der Gleichung²



aufzufassen. Durch Temperaturerhöhung wird die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössert und das Gleichgewicht zugunsten der Jodabscheidung

¹ Zts. f. anorg. Chem. **5**, 334, 339; **7**, 137, (1894).

Küster. ebenda, **11**, 165, (1896).

verschoben, vorausgesetzt dass die Hydrolyse von Eisensalzen durch Säurezusatz vermieden würde. Von ihm ist aber noch nicht darauf hingedeutet worden, dass das Licht auf diese Reaktion einen Einfluss auszuüben vermochte, und bis jetzt ist noch keine diesbezügliche Mitteilung erschienen. Trotzdem kann man aber aus der grossen Rolle, welche diese Reaktionsteilnehmer in der Photochemie spielen, mit Recht vermuten, dass auch hier irgend eine photochemische Wirkung zum Vorschein kommen würde, und hierauf beziehen sich die unten mitzuteilenden Versuche.

Qualitative Versuche.

Es wurde das Gemisch von Eisenalaun- und von Jodkaliumlösung frisch in zwei Probirröhrchen dargestellt und die eine dem Sonnenlicht ausgesetzt, die andere aber im Dunkeln gelassen. Die beiden Flüssigkeiten wurden durch allmähliche Jodabscheidung langsam brauner; dazwischen wurde aber sofort ein Unterschied der Nuance beobachtet, welcher mit der Zeit immer deutlicher wuchs, und zwar zeigte sich die belichtete Lösung heller, d.h. ärmer an freiem Jod, wie später durch Titrierung erwiesen, als die unbelichtete. Hieraus kann man schliessen, dass das Licht auf die Jodabscheidungsreaktion hemmend einwirkt. Der Wärmeeffekt des auffallenden Lichtes kann hier ausser Betracht gelassen werden, da es darauf befördernd wirken muss.

Die Lösungen von Ferroammoniumsulfat und von Jod-Jodkalium wurden auf dieselbe Weise behandelt. Bald wurde die belichtete Lösung stark entfärbt, während die unbelichtete fast unverändert blieb, obwohl die Temperatur der letzteren, in warmes Wasser eingetaucht, stets ein wenig höher als diejenige der ersteren gehalten war. Also übt das Licht auf diese Reaktion einen beschleunigenden Einfluss aus.

Es wurde belichtet das Gemisch von Eisenalaun- und Jodkaliumlösung, welches im Dunkeln den Gleichgewichtszustand erreicht hatte. Bald wurde die Farbe der Lösung viel heller, wie es schon die oben erhaltenen Ergebnisse andeuten. Man kann auch hier den Wärmeeffekt des Lichtes versäumen, da seine Wirkung eine entgegengesetzte sein muss. Im Dunkeln kehrte diese heller gewordene Lösung wiederum zum Anfangszustande zurück. Daher folgt, dass die Nuance, d.h. die freie Jodmenge der Lösung durch Licht umkehrbar verändert wird. Ähnliche qualitative Versuche wurden mit anderen Ferrisalzen—Chlorid und Nitrat—und mit anderen Jodiden—Baryum- Zink- und Magnesium-

jodid—ausgeführt, immer mit derselben Lichtwirkung. Also muss diese Lichtwirkung eine allgemeine Eigenschaft der Ferrisalze und Jodide sein.

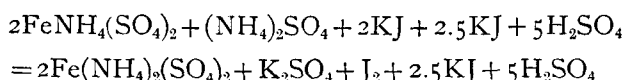
Quantitative Versuche.

Versuchsanordnung:—Als Lichtquelle diene eine 100 Volt—1500 Watt elektrische Glühlampe mit Stickstofffüllung. Um die mit der Richtung veränderlichen Lichtintensitäten auszugleichen, wurde die Lampe um ihre Symmetrieachse langsam gedreht. In einem Thermostat, der auf 25° gehalten war, wurden die Proberröhren, die die zu belichtende Lösung enthielten, am Stativ festgestellt, zu denen das Licht durch ein mit Glasplatte versehenes seitliches Fenster gelangte.

Die zum Versuche verwendeten Lösungen sind die folgenden:

1. Eisenalaun 0.04 molar; Ammoniumsulfat 0.02 molar; Schwefelsäure 0.1 normal;
2. Jodkalium 0.09 molar;
3. Ferroammoniumsulfat 0.04 molar; Schwefelsäure 0.1 normal;
4. Jod 0.04 normal; Jodkalium 0.05 molar; Kaliumsulfat 0.02 molar.

Zum Versuche wurde stets die aus gleichen Volumina 1. und 2. resp. 3. und 4. Lösung hergestellte gemischte Lösung gebraucht. Da ihre Zusammensetzung je einer Seite der Gleichung



entspricht, so sollen die Gemische zu demselben Dunkelgleichgewicht führen. Der Einfachheit halber soll hernach die erstere gemischte Lösung als $\text{Fe}''' + \text{J}'$ —Lösung und die letztere als $\text{Fe}'' + \text{J}$ —Lösung bezeichnet werden.

Analysenmethode.—Gelegentlich wurde 5 ccm reagierende Lösung mit Pipette herausgenommen, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit ca. 1/200 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Da Jod durch Einwirkung vom Ferrisalze auf Jodid beständig frei gemacht wird, so kann die Titrierung nicht sehr genau sein.

Titrimetrische Verfolgung des Reaktionsverlaufes bestätigte die qualitativen Versuchsergebnisse, und dazu wurde beobachtet, dass sowohl in $\text{Fe}''' + \text{J}'$ — wie auch in $\text{Fe}'' + \text{J}$ —Lösung sich ein Lichtgleichgewicht einstellte, welches an freiem Jod ärmer als das Dunkelgleichgewicht war.

Es wurde untersucht, ob das Lichtgleichgewicht von beiden Seiten her erreicht werden kann. Versuche wurden mit drei verschiedenen verdünnten $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösungen:

I. $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösung,

II. 1·6 fach verdünnte Lösung I,

III. 2 fach verdünnte Lösung I,

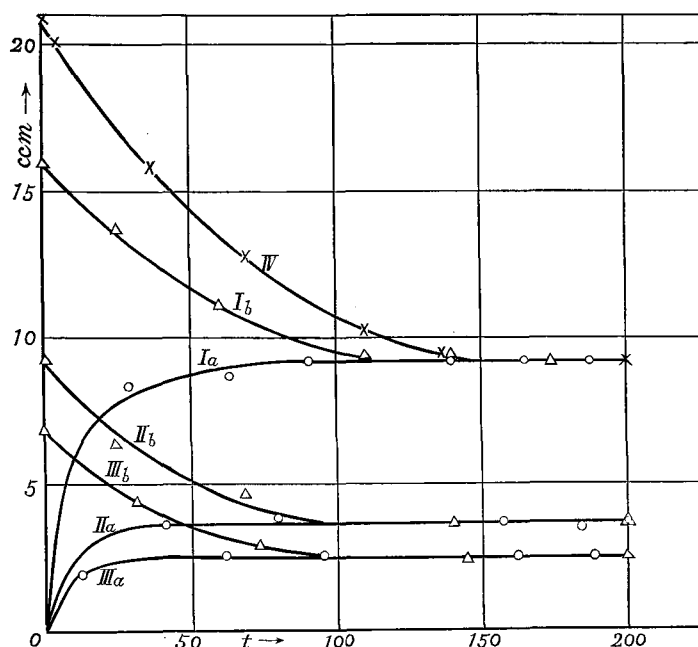
und mit $\text{Fe}^{++} + \text{J}$ -Lösung (IV) ausgeführt. Die ersten drei Lösungen wurden im Dunkeln über Nacht gelassen und dann mit den frisch hergestellten vier Lösungen dem Licht ausgesetzt. Die zeitliche Veränderung des freien Jodes wurde jeweilig durch Titrierung messend verfolgt. Die folgende Tabelle I und Fig. 1 veranschaulichen den Verlauf der Reaktionen. In jeder Spalte unter t steht die Zeit in Minuten und unter ccm. die zur Titrierung verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm.

Tabelle I.

I				II			
a frisch gemischt		b Vorabend gemischt		a frisch gemischt		b Vorabend gemischt	
t	ccm	t	ccm	t	ccm	t	ccm
0	0	0	16·0	0	0	0	9·25
29	8·27	25	13·7	41	3·65	24	6·37
63	8·69	60	11·1	79	3·85	68	4·65
90	9·20	110	9·4	157	3·69	140	3·68
140	9·20	140	9·4	184	3·60	200	3·65
165	9·22	174	9·2	200	3·70		

III				IV	
a frisch gemischt		b Vorabend gemischt		frisch gemischt	
t	ccm	t	ccm	t	ccm
0	0	0	6·87	0	20·8
12	2·00	31	4·40	37	15·8
61	2·57	73	2·95	69	12·8
94	2·60	145	2·45	110	10·3
162	2·47	200	2·46	137	9·5
188	2·60			200	9·2

Fig. 1.



Aus diesen Ergebnissen sieht man gleich, dass das Lichtgleichgewicht von beiden Seiten her erreicht werden kann.

Um die Abhängigkeit des Lichtgleichgewichts von der Lichtintensität erkennen zu können, wurde ein Versuch mit der $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösung ausgeführt. Die Lichtabschwächung erzielte man durch Einschaltung von einem oder mehreren Papierstücken zwischen die Probierröhren und die Lampe. Das Ergebnis ist in die Tabelle II gefasst, wo die Bezeichnung [J], welche auch in den folgenden Tabellen gebraucht wird, das in 1 Liter der Lösung enthaltene freie Jod in mgr-Äquivalenten gibt.

Tabelle II.

Zahl der Papierstücke	[J]
0	8.85
1	10.0
2	10.4

Beiläufig sei hier die unter der hellen Sonne sich einstellenden Lichtgleichgewichte neben den im Lampenlichte und im Dunkeln erreichten hinzugefügt. Die Versuche wurden mit den vorigen drei $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösungen ausgeführt. In der letzten Spalte der Tabelle III befindet sich totales Jod pro Liter in mgr-Äquivalenten.

Tabelle III.

Lösungen	Lichtgleichgewichte		Dunkelgleichgewichte [J]	Totales Jod
	im Sonnenlicht erreichte [J]	im Lampenlicht erreichte [J]		
I	4.45	8.85	15.4	20.0
II	1.38	3.72	9.4	12.5
III	0.92	2.55	7.1	10.0

Somit ist es klar, dass das Lichtgleichgewicht von der Lichtintensität abhängt.

Dass dies Lichtgleichgewicht ein wahres ist, kann man in der folgenden Weise beweisen, da in solchem Falle der Dunkelzustand durch intermittierende Belichtung und Verdunkelung in einem hermetisch verschlossenen Raume zu wiederholten Malen sich wiederherstellen lassen muss.¹ Die durch Kochen von Luft befreite Eisenalaun- und Jodkaliumlösung wurde im CO_2 -Atmosphäre gemischt und in die Probierröhren eingeschlossen, deren Luft vorher durch CO_2 -Strom gedrängt war. Die Befreiung der Lösung von Luft vor der Belichtung ist darum notwendig, weil andernfalls Sauerstoff unter Mitwirkung des Sonnenlichts aus Jodkalium Jod frei machen kann. Das Lampenlicht ist aber viel weniger wirksam und in den allen folgenden Versuchen soll seine Wirkung vernachlässigt werden. Die Lösungen wurden verschiedene Tage der hellen Sonne ausgesetzt und dann verdunkelt im Thermostat eingetaucht. Nach Einstellung des Dunkelgleichgewichts wurden ihre Jodmengen titriert. Die Resultate stimmen gut überein, wie die Tabelle IV zeigt.

¹ Luther u. Plotnikow, Zts. f. phys. Chem. 61, 513, (1907).

Tabelle IV.

Belichtungsdauer in Tagen	[J]
I	17·66
8	17·64
11	17·80

Falls das Licht irgend einen besonderen von der Dunkelreaktion verschiedenen Vorgang zustande bringt, so muss der Reaktionsverlauf des belichteten Systems von dem Moment der Verdunkelung an ein anderer sein als der des unbelichteten, welches bei jenem Momente dieselbe Menge des freien Jodes besitzt. Insofern dieser Missklang des Reaktionsverlaufs nicht vorkommt, kann man wohl sicher annehmen, dass die vermutete spezielle Lichtreaktion nicht in Frage kommt, und dass die betreffende photochemische Reaktion eine einfache ist. Allerdings ist hierbei nicht ausgeschlossen, dass eine gewisse Veränderung bei Belichtung augenblicklich im reagierenden Systeme eintritt und bei der Verdunkelung auch augenblicklich verschwindet. Was hier uns interessiert, das sind Reaktionen mit messbarer, endlicher Geschwindigkeit.

Die nachstehenden Tabellen V und VI geben den Verlauf der Dunkelreaktionen ohne und nach Vorbelichtung an, und zwar bezieht sich die erstere auf die $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösung und die letztere auf die $\text{Fe}^{++} + \text{J}$ -Lösung. Die beistehende Fig. 2 veranschaulicht diese Reaktionsverläufe.

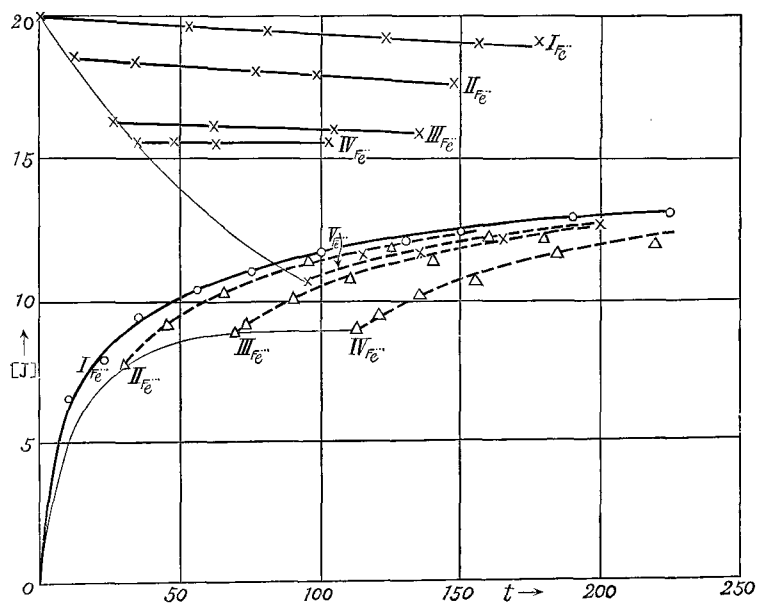
Tabelle V.

I		II		III		IV	
t	[J]	t	[J]	t	[J]	t	[J]
stets	dunkel	0	belichtet	0	belichtet	0	belichtet
0	0	0	0	0	0	0	0
22	7·9	30	verdunkelt	66	verdunkelt	111	verdunkelt
35	9·3	30	7·7	66	8·7	111	8·9
55	10·4	45	9·0	73	9·1	120	9·4
75	11·0	65	10·1	90	10·0	135	10·1
100	11·6	95	11·4	110	10·7	155	10·6
130	12·0	125	11·8	140	11·3	185	11·6
150	12·3	160	12·2	180	12·1	220	11·8

Tabelle VI.

I		II		III		IV		V	
t	[J]	t	[J]	t	[J]	t	[J]	t	[J]
stets	dunkel	0	belichtet	0	belichtet	0	belichtet	0	belichtet
0	20.0	0	20.0	0	20.0	0	20.0	0	20.0
52	19.6	12	verdunkelt	26	verdunkelt	33	verdunkelt	95	verdunkelt
80	19.5	12	18.5	26	16.3	33	15.6	95	10.7
122	19.2	33	18.4	61	16.1	47	15.6	115	11.6
156	19.0	76	18.0	104	16.0	62	15.5	135	11.6
178	19.1	98	17.9	135	15.8	102	15.5	165	12.1
		147	17.6					200	12.6

Fig. 2.



Wie aus den angeführten Tabellen und Kurven ersichtlich, verlaufen die Dunkelreaktionen nach Vorbelichtung fast identisch wie die

eigentlichen Dunkelreaktionen. Diese Übereinstimmung ist bei der $\text{Fe}^{+++} + \text{J}$ -Dunkelreaktion wegen ihrer kleinen Reaktionsgeschwindigkeit ohne weiteres klar; bei der $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Dunkelreaktion ist sie dadurch veranschaulicht, dass die punktierten Kurven, welche durch die der Zeitachse parallele Verschiebung mit den entsprechenden Teilen der $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Dunkelreaktionskurve, (Kurve $\text{I}_{\text{Fe}^{+++}}$, Fig. 2), zusammenfallen sollen, die beobachteten Punkte gut verbinden. Bei einer verlängerten Vorbelichtung wird die Dunkelreaktion etwas langsamer verlaufen. Bei genügend starker Säurekonzentration ist aber diese Unstimmigkeit nicht zu beobachten. Den Grund dieser Erscheinung hat man wohl in der Hydrolyse der Ferrisalze zu suchen.

Es sei hier noch betont, dass $\text{Fe}^{++} + \text{J}$ -Lösung, die im Lichte den dem Dunkelgleichgewicht entsprechenden Jodgehalt besitzt, selbst bei Verdunkelung ihren Zustand nicht verändert, (Kurve $\text{IV}_{\text{Fe}^{++}}$, Fig. 2).

Es wurde eine weitere Prüfung der Einfachheit der Lichtreaktion dadurch erhalten, indem die Reaktionsverläufe der von Anfang an belichteten und der von einem Momente der Dunkelreaktion an belichteten Systeme mit einander verglichen wurden. Die folgenden Tabellen VII und VIII enthalten die Versuchsergebnisse, und zwar bezieht sich die erstere auf die $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösung und die letztere auf die $\text{Fe}^{++} + \text{J}$ -Lösung. Die angeführte Fig. 3 macht diese Ergebnisse anschaulich. Die punktierten Kurven haben auch hier dieselbe Bedeutung wie oben. Nur die Normalkurve ist die der $\text{Fe}^{++} + \text{J}$ -Lichtreaktion (Kurve $\text{I}_{\text{Fe}^{++}}$, Fig. 3).

Tabelle VII.

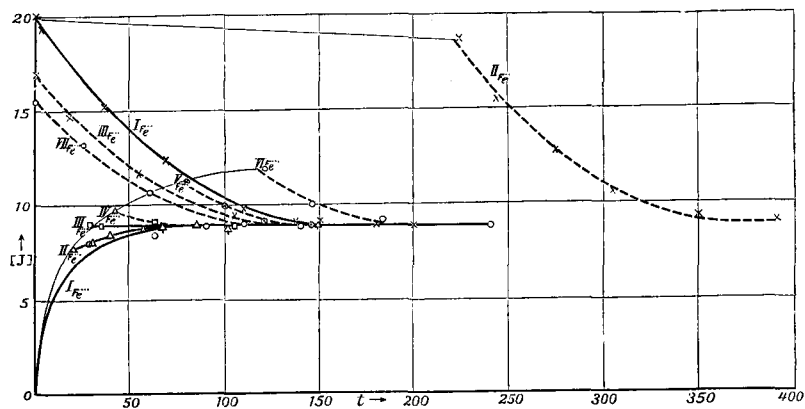
I		II		III		IV	
t	[J]	t	[J]	t	[J]	t	[J]
stets	bleichtet	0	dunkel	0	dunkel	0	dunkel
0	0	0	0	0	0	0	0
29	8.00	20	belichtet	29	belichtet	42	belichtet
63	8.40	20	7.71	29	9.00	42	9.70
90	8.84	30	8.07	35	8.92	67	8.88
140	8.84	40	8.41	63	9.09	101	8.67
165	8.84	57	8.70	105	8.92	149	8.89
187	8.75	85	8.89			200	8.84

V		VI		VII	
t	[J]	t	[J]	t	[J]
0	dunkel	0	dunkel	16.5 Stunden im Dunkeln gelassen	
0	0	0	0	0	belichtet
80	belichtet	121	belichtet	0	15.4
80	11.2	121	11.9	25	13.2
100	9.90	146	10.0	60	10.6
121	9.12	183	9.18	110	9.03
145	8.85	240	8.78	140	9.08
170	8.87	288	8.90	174	8.84

Tabelle VIII.

I		II		III	
t	[J]	t	[J]	t	[J]
stets	belichtet	0	dunkel	16.5 Stunden im Dunkeln gelassen	
0	20.0	0	20.0	0	belichtet
3.5	19.3	224	belichtet	0	16.9
37	15.2	224	18.7	18	14.7
69	12.3	244	15.5	55	11.6
110	9.82	275	12.8	105	9.42
137	9.12	305	10.6	150	9.13
200	8.83	350	9.34	180	8.94
		390	9.00		

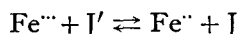
Fig. 3.



So stimmen die beiden Reaktionsverläufe vollkommen überein. Hier muss auch hervorgehoben werden, dass die $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösung, die im Dunkeln den dem Lichtgleichgewichte entsprechenden Jodgehalt besitzt, ihren Zustand auch bei Belichtung unverändert beibehält (Kurve III_{Fe⁺⁺⁺}, Fig. 3).

Es wurde weiter versucht, die bisher durch die analytische Methode ausgeführten Versuche auch durch andere physiko-chemische Methoden zu wiederholen, um die Einfachheit der betreffenden photochemischen Reaktion nochmals festzustellen. Aber die Veränderung der Viskosität, der Oberflächenspannung, sowie auch des elektrischen Leitvermögens war zu gering, um sie erfolgreich messend zu verfolgen. Nur die Veränderung des Farbentons war die einzige, wie schon oben angedeutet wurde. Auch durch quantitative kolorimetrische Versuche wurden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten, welche aber einfachheits halber hier nicht wiedergegeben werden.

Wie bereits gesagt, vermindert das Licht den Jodgehalt der im Dunkelgleichgewicht befindlichen Lösung. Was soll dann diese Verminderung bedeuten? Man darf nicht ohne jedes Bedenken schliessen, dass das Gleichgewicht



durch Licht bloss nach der linken Seite hin verschoben wird. Denn wir sind nicht imstande, die Möglichkeit auszuschliessen, dass das titrierbare Jod durch irgend eine besondere Lichtwirkung, ohne Ferrosalze zu oxydieren, reversibel in einen untitrierbaren Zustand übergegangen sei. Einige Gegenbeweise dafür haben wir schon durch die kinetische Verfolgung der Reaktion erhalten. Es kann aber eine unmittelbarere Methode sein, die Abnahme des freien Jodes mit der des Ferrosalzes analytisch zu identifizieren. Zu diesem Zwecke muss man die Mengen des freien Jodes und des Ferrosalzes in einer und derselben Lösung analytisch bestimmen. Bei der Titration des Jodes mit Thiosulfat entstehen Tetrathionat und Jodid, welche ihrerseits durch Permanganat oxydiert werden. Um die nachherige Titrierung des Ferrosalzes mit Permanganat ausführen zu können, müssen diese schädlichen Salze beseitigt werden. Zur Beseitigung des Tetrathionats gibt es kein bequemes Mittel. Wenn man aber Sulfit anstatt des Thiosulfats anwendet, so kann man diesen Übelstand vermeiden. Betreffs des Jodids kann man es durch Fällung mit Silbernitrat abschaffen. Reduktion des Silbernitrats durch Ferrosalz kann durch Vermeidung des Über-

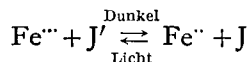
schusses des ersteren und durch geringe Konzentration des letzteren Salzes unterdrückt werden. Silberjodid wurde abfiltriert, um das scharfe Titrierungsende zu erzielen. Diese Analysenmethode lieferte zum vorliegenden Zwecke hinreichend genaue Resultate.

Die $\text{Fe}^{+++} + \text{J}'$ -Lösung, die im Dunkeln zum Gleichgewicht gelangt war, wurde dem Lichte ausgesetzt. Wie die nachstehende Tabelle IX veranschaulicht, wird die durch Licht hervorgerufene Abnahme des freien Jodes stets von der gleichzeitigen entsprechenden Abnahme des Ferrosalzes begleitet, und bei Verdunkelung nehmen diese beiden Stoffe auch in äquivalenten Mengen zu.

Tabelle IX.

t	[J]	[Fe ⁺⁺]
0	belichtet	
0	15.5	15.5
38	—	12.9
51	12.4	12.3
59	12.3	12.2
75	11.7	11.8
136	10.3	10.4
141	10.6	10.6
152	10.3	10.6
170	verdunkelt	
175	10.8	11.4
187	11.6	11.7
195	12.0	11.9
204	11.9	12.0
237	13.6	13.4

Die bisher erhaltenen Versuchsergebnisse gestatten uns nun, die folgende Schlussfolgerung daraus zu ziehen: Die durch Licht herbeigeführte umkehrbare Verschiebung des Dunkelgleichgewichts muss einfach im Sinne der Gleichung



geschehen. Ob sich hier J_3' oder J_2 beteiligt, ist eine Frage, die durch weitere Untersuchung zu entscheiden ist.

Jod zeigt unter dem Einfluss des Lichtes gewöhnlich die Neigung von dem gebundenen Zustande sich zu entbinden, wie bei der photo-

chemischen Zersetzung des Jodsilbers und des Jodwasserstoffgases. Nach Coehn¹ wird das Jodwasserstoffgas sowohl durch sichtbares als auch durch langwelliges ultraviolettes Licht vollständig zersetzt, während es durch kurzwelligeres (254—220 $\mu\mu$) Licht aus seinen Komponentenelementen, wenn auch sehr gering, gebildet wird. Es ist somit eine merkwürdige Tatsache, dass im vorliegenden Falle langwelliges sichtbares Licht auf Jodidbildung günstig einwirkt. Es soll noch betont werden, dass bei gewöhnlichen Temperaturen sowohl im Dunkeln als auch im Lichte der Gleichgewichtszustand der betreffenden Reaktion aus messbaren Mengen von jeden einzelnen Reaktionsteilnehmer besteht, eine Bedingung, die nur selten erfüllt wird, wie bei der allotropen Umwandlung des Schwefels² und bei der Bromaddition an α -Phenylzimmtsäurenitril.³

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt,

1. dass die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden, resp. zwischen Ferrosalzen und freiem Jod gegen Licht—der Sonne und der elektrischen Glühlampe—eine deutliche Empfindlichkeit zeigt, und zwar
2. dass die erstere dadurch verzögert und die letztere befördert wird. Ferner
3. dass das Dunkelgleichgewicht durch Licht, dem gewöhnlichen Verhalten der Jodverbindung und auch dem Effekt der Temperaturerhöhung entgegen, nach Jodidbildung hin verschoben wird, und
4. dass sich ein wohl definiertes von der Lichtintensität abhängiges Lichtgleichgewicht einstellt. Und schliesslich
5. dass die betreffende photochemische Reaktion von äusserst einfacher Natur ist.

Die weitere Untersuchung der vorliegenden Reaktion ist nun noch im Gang.

Es möge hier bemerkt werden, dass zur Ausführung dieser Arbeit die Benutzung des Regierungszuschusses zur Beförderung der Naturwissenschaften gestattet wurde.

¹ Coehn u. Stuchardt, Zts. f. phys. Chem. **91**, 722, (1916).

² Wigand, ebenda, **78**, 208; **77**, 423, (1911).

³ Plotnikow, Zts. f. wiss. Photo. **19**, 1, (1919).