

0.7530 g Sbst.: 0.4219 g Fluorenon, 0.3302 g α -Naphthol.

Ber. Fluorenon 55.56, α -Naphthol 44.44.

Gef. » 56.04, » 43.86.

Verbindung 2 Dianisalaceton + 3 α -Naphthol

wird am besten erhalten, wenn man 2 g Dianisalaceton und 4 g Naphthol in 300 ccm heißem Ligroin löst und abkühlen lässt. Wendet man nicht überschüssiges Naphthol an, so krystallisiert das Keton unverändert aus. Demgemäß lässt die Verbindung sich auch nur unter Zusatz von Naphthol aus Benzin umkrystallisieren. Orangefarbene, lange Nadeln; durch Äther, Alkohol sofort gespalten. Schmp. 69°.

Zur Analyse wurde in Chloroform gelöst, da Dianisalaceton in Äther zu schwer löslich ist, und im übrigen wie bei den Verbindungen des Fluorenons verfahren.

0.5016 g Sbst.: 0.2934 g Keton, 0.2069 g α -Naphthol. — 0.5165 g Sbst.: 0.3004 g Keton, 0.2189 g α -Naphthol.

Ber. Keton 57.65, α -Naphthol 42.35.

Gef. » 58.48, 58.14, • 41.26, 42.44.

Verbindung aus Dianisalaceton und Schwefeldioxyd.

Auf die Farbe der Lösung in Schwefligsäure hat schon Straus aufmerksam gemacht. Beim Abkühlen der konzentrierten, orangegelben Lösung im Äther-Kohlensäure-Gemisch scheiden sich orangegelbe Krystalle in großer Menge ab, die beim Erwärmen Schwefeldioxyd abgeben und reines Dianisalaceton hinterlassen.

Trichloracetat des Phenanthrenchinons, $C_{14}H_8O_2, C_3Cl_3O_2H$,

dargestellt aus der Lösung der Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff. Ziegelrote Nadeln; Schmp. 138°. Die Lösung in heißem Tetrachlorkohlenstoff ist hellgelb, die Verbindung ist also in der Hitze völlig dissoziiert.

0.5628 g Sbst. verbrauchten 15.17 ccm $1/10\text{-n. NaOH}$.

Ber. Trichloressigsäure 43.98. Gef. Trichloressigsäure 44.05.

18. Fritz Weigert¹⁾: Über chemische Lichtwirkungen. V. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.

[Ans dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 14. Dez. 1909; vorgetr. in der Sitzung am 13. Dez. 1909 vom Verf.

Das Ausbleichen und die Veränderung der Nuancen von Farbstoffen im Licht ist die auffallendste und bekannteste photochemische Erscheinung. Trotzdem die Erkenntnis der Ursache dieser Veränderungen von sehr großer technischer und wissenschaftlicher Bedeutung

¹⁾ Die ausführliche Behandlung wird später an anderer Stelle geschehen.

wäre, ist nur wenig darüber bekannt. Es existieren über die Vorgänge beim Ausbleichen der Farbstoffe verschiedene Annahmen, welche teilweise in direktem Widerspruch zu einander stehen. So hält u. a. Vogel¹⁾ den Vorgang für eine im Licht beschleunigte Reduktion, während Gros²⁾ aus dem von ihm beobachteten Sauerstoffverbrauch beim Bestrahlen von Farbstofflösungen auf eine Oxydation schließt. In neuester Zeit wurden besonders auf Grund des Verhaltens der Farbstofflösungen bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd die photochemischen Veränderungen derselben von Schaum³⁾ und von Gebhard⁴⁾ mit den Autoxydationen verglichen. Da es scheint, daß die meisten katalytischen photochemischen Reaktionen, zu denen offenbar auch die Veränderung der Farbstoffe im Licht gehört⁵⁾, aus einer komplizierten Reihe verschiedener teils chemisch, teils katalytisch mit einander verknüpfter Folgereaktionen bestehen, versuchte ich dieses Problem zu vereinfachen, indem ich nach einem Vorgang suchte, der in näherer Beziehung zu der Lichtwirkung stand als die sichtbare Enderscheinung.

Auf Grund einiger photochemischer Erscheinungen in Gasen nahm ich an⁶⁾, daß bei einer großen Anzahl von katalytischen Lichtreaktionen nicht der beobachtete Vorgang selbst lichtempfindlich ist, sondern daß primär unter dem Einfluß des Lichtes in einer wahren umkehrbaren photochemischen Reaktion ein Katalysator entsteht, der dann rein chemisch den eigentlichen gemessenen Vorgang beschleunigt. Der Katalysator selbst konnte chemisch nicht gefaßt werden; auf Grund des quantitativen Verlaufs der untersuchten Reaktionen nahm

¹⁾ E. Vogel, Wied. Ann. **43**, 449 [1891].

²⁾ O. Gros, Ztschr. für physikal. Chem. **87**, 157 [1901].

³⁾ K. Schaum, Eders Jahrbuch **1909**, 120.

⁴⁾ K. Gebhard, Dissertation, Marbnrg 1908; vergl. auch dort die übrige Literatur.

⁵⁾ Der scharfe Nachweis, ob eine photochemische Reaktion im Sinne der chemischen Kräfte (katalytisch), oder ihnen entgegen verläuft (wahre, umkehrbare photochemische Reaktion), ist nicht immer leicht zu erbringen. (Vergl. u. a. Luther und Weigert, Ztschr. für physikal. Chem. **51**, 298, Ann. 2 [1905] und Luther und Plotnikow, ebenda **61**, 513 [1908]). Die Farbänderung der Farbstoffe im Licht scheint zu den katalytischen Lichtreaktionen zu gehören, und die in einzelnen Fällen beobachtete Reversibilität ist eine scheinbare. Z. B. wurde schon von Chevreul gezeigt, daß die Rückbildung der Farbe des im Licht ausgebleichten Berliner Blaus mit Sauerstoffverbrauch verbunden ist. (Vergl. Eder, Photochemie **1908**, 340.)

⁶⁾ F. Weigert, Ann. d. Physik **24**, 243 [1907]; Ztschr. für Elektrochem. **14**, 591 [1908].

ich jedoch an, daß er in Bezug auf das umgebende Medium als heterogen aufzufassen ist. Wie in bestrahlten Gasen Kondensationskerne entstehen, welche die Eigenschaft haben, Wasserdampf auf ihrer Oberfläche zu kondensieren, so war es sehr wahrscheinlich, daß sie auch als Reaktionskerne die Fähigkeit haben können, an ihrer Oberfläche von selbst verlaufende chemische Reaktionen katalytisch zu beschleunigen.

Beiden Erscheinungen liegt sogar höchst wahrscheinlich als dieselbe Ursache eine Adsorption von Materie an der Oberfläche der heterogenen Teilchen zugrunde. Dadurch tritt eine lokale Druck- oder Konzentrationsvergrößerung ein, wobei der Sättigungsdruck des Wasserdampfes überschritten werden kann, so daß sich flüssiges Wasser in Nebeltröpfchen bildet. Bei nicht kondensierbaren Gasen, welche mit einander reagieren können, kann die Konzentrationsvergrößerung nach dem Massenwirkungsgesetz eine Reaktionsbeschleunigung bewirken, die als photochemische Reaktionsbeschleunigung meßbar ist. Die Wirksamkeit heterogener Katalysatoren wird ja häufig auf eine primäre Adsorption zurückgeführt¹⁾.

Die Übertragung der Hypothese auf flüssige und feste Systeme wurde in der früheren Publikation nur auf Grund der analogen Gasreaktionen versucht. Die experimentellen Stützen waren jedoch noch zu erbringen. Eine solche wäre der Nachweis von photochemisch entstandenen Kondensationskernen in Flüssigkeiten, welche bis jetzt noch nicht bekannt zu sein scheinen.

Eine im Licht vergrößerte Gaslöslichkeit würde hierfür sprechen, und ich untersuchte deshalb Farbstofflösungen von diesem Gesichtspunkt. Da es im wesentlichen darauf ankam, den Vorgang als einen physikalischen nachzuweisen und eine die Verhältnisse komplizierende chemische Reaktion zu vermeiden, wurde als Gas der chemisch indifferente, von Sauerstoff befreite Stickstoff benutzt, und es konnte festgestellt werden, daß derselbe von verschiedenen Farbstofflösungen bei der Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberbogenlampe sehr beträchtlich absorbiert wurde.

Die Bestrahlungsgefäß bestanden aus weiten, horizontalen Glaskröpfchen, die zum Teil mit der Farbstofflösung, zum Teil mit Stickstoff gefüllt waren und die sich in einem mit einer Glaswand versehene Wasserbad von 15° befanden. An einem Ende des weiten Rohrs war eine Capillare mit Millimeterskala angeschmolzen, welche unter der

¹⁾ Vergl. u. a. Bodenstein und Fink, Ztschr. für physikal. Chem. 60, 46 [1907].

Flüssigkeitsoberfläche endigte, so daß die Flüssigkeitssäule in derselben den Druck des Gases in dem Rohr angab. Es wurden stets mehrere Gefäße gleichzeitig belichtet, unter denen eines mit Wasser und Stickstoff gefüllt war. Alle Schwankungen der Temperatur und des Luftdrucks hatten auf alle Rohre den gleichen Einfluß, so daß die Druckdifferenz zwischen den Farbstoffgefäßen und dem Wassergefäß die Veränderung des Druckes in den ersten anzeigen. Es war durch Versuche festgestellt worden, daß sich die Löslichkeit des Stickstoffs in Wasser im Licht nicht änderte. Damit deutliche Effekte erzielt wurden, war es unbedingt notwendig, die Gefäße während der Bestrahlung andauernd zu schütteln. Die Ablesungen nach bestimmten Bestrahlungszeiten wurden erst nach 5 Minuten langem Schütteln im Dunkeln gemacht. Es wurden vier technische Farbstoffe der Fluoresceinreihe als Ammoniumsalze in neutraler Lösung untersucht: das Uranin selbst, das Erythrosin G (Br_4Cl_2), Erythrosin J (J_4), Phloxin (Br_4Cl_4), außerdem Methylviolett und Malachitgrün. Außer Malachitgrün, das offenbar nur in geringem Maße die Linien des Quecksilberlichtes absorbierte, zeigten alle untersuchten Farbstoffe die gemeinsame Eigenschaft, daß der Gasdruck während der Bestrahlung abnahm.

Die Druckabnahme geschah zunächst mit konstanter Geschwindigkeit und wurde dann allmählich langsamer. Bei lang andauernder Belichtung tritt eine Art Ermüdung ein. Beim Erythrosin J wurde eine deutliche Umkehr im Licht beobachtet. Alle Farbstoffe außer dem sehr unempfindlichen Methylviolett zeigten beim Stehen im Dunkeln nach einigen Tagen eine deutliche Druckzunahme, welche beim Erythrosin J ca. 60% der maximalen Druckabnahme betrug. In keinem Fall wurde jedoch der Aufangswert wieder erreicht. Der Vorgang ist also nicht vollständig reversibel, oder die Rückverwandlung verläuft außerordentlich langsam.

Daß wahrscheinlich chemische Änderungen nebenhergehen, beweist die Veränderung der Farbe der Lösungen in einigen Fällen. Phloxin wurde viel gelblicher als vor der Belichtung und verlor die Fluoreszenz fast vollkommen¹⁾. Ebenso Uranin, das gleichzeitig dunkler wurde. Die Erythrosinfarbstoffe wurden nur ganz wenig dunkler und etwas blauästiger. Auf dieses Dunkeln der Farbstoffe im Licht wurde schon von verschiedenen Seiten hingewiesen (vergl. Gebhard)²⁾.

Die Stickstoffaufnahme verlief unter den gleichen Bestrahlungsverhältnissen bei den verschiedenen Substanzen bis zu einem ver-

¹⁾ Dieser Farbstoff scheint jedoch seine ursprüngliche Nuance im Verlauf von 3—4 Wochen wieder anzunehmen.

²⁾ loc. cit.

schiedenen Grade und nicht mit gleicher Geschwindigkeit. Diese quantitativen Verhältnisse in ihrer Abhängigkeit von Lichtintensität, Konzentration, Wellenlänge, Temperatur, von verschiedenen Zusätzen usw. sollen später untersucht werden. Es kam mir vorläufig nur auf den qualitativen Nachweis der Vergrößerung der Stickstofflöslichkeit in belichteten Farbstofflösungen an. In der folgenden Tabelle ist der Name des untersuchten Farbstoffes, die Konzentration, die maximale Löslichkeitsvergrößerung in Prozenten gegen die Löslichkeit in reinem Wasser bei der Versuchstemperatur 14.5° und die maximale (Anfangs-) Druckabnahme pro Stunde in Millimeter Wasser angegeben. Die bei den bewegten Flüssigkeiten nicht exakt anzugebende bestrahlte Flüssigkeitsoberfläche betrug ca. 20 ccm, und die Entfernung derselben von der unabgeblendeten, mit 150 Volt und 3 Amp. brennenden Quarzlampe ca. 16 cm. Aus den Zahlenwerten lassen sich natürlich noch keine Schlüsse und Vergleiche der Lichtempfindlichkeit ziehen, sie sollen vielmehr nur über die Größenordnung des Effekts Aufschluß geben.

Substanz	Konzentration %	$\frac{d\alpha}{\alpha} \cdot 100$ %	$-\frac{dp}{dt}$ mm	Kurve der Figur
Uranin	0.1	72	67.0	I
Erythrosin G	0.1	61	10.7	II
Erythrosin G	0.05	46	8.8	IV
Erythrosin J	0.1	53	14.5	III
Phloxin	0.05	72	23	—
Methylviolett	0.025	15	1.9	—

Die Veränderung des Stickstoffdruckes mit der Zeit bei einigen Versuchen ist in dem Diagramm, Fig. 1, graphisch wiedergegeben. In der letzten Kolumne der Tabelle ist die den einzelnen Farbstoffen entsprechende Nummer der Kurve mitgeteilt. Die senkrechten, die einzelnen Kurven schneidenden geraden Linien deuten eine Unterbrechung der Belichtung während eines oder mehrerer Tage an und zeigen die Druckzunahme in dieser Zeit. Auch die quantitative Verwertung der in der Figur angedeuteten Verhältnisse kann erst nach dem Nachweis der Reproduzierbarkeit der Beobachtungen geschehen.

Wenn auch das Verschwinden des reaktionsträgen Stickstoffs und die teilweise Reversibilität der Vorgänge ihre physikalische Natur sehr wahrscheinlich machen, so wurde trotzdem noch zur Sicherstellung der Erscheinung versucht, den aufgenommenen Stickstoff durch Auskochen aus der Lösung zu entfernen. Es wurde hierzu ein Differen-

tielapparat konstruiert, der sich zur schnellen Feststellung kleiner Löslichkeitsdifferenzen gut eignet und in seiner Anwendung auf den

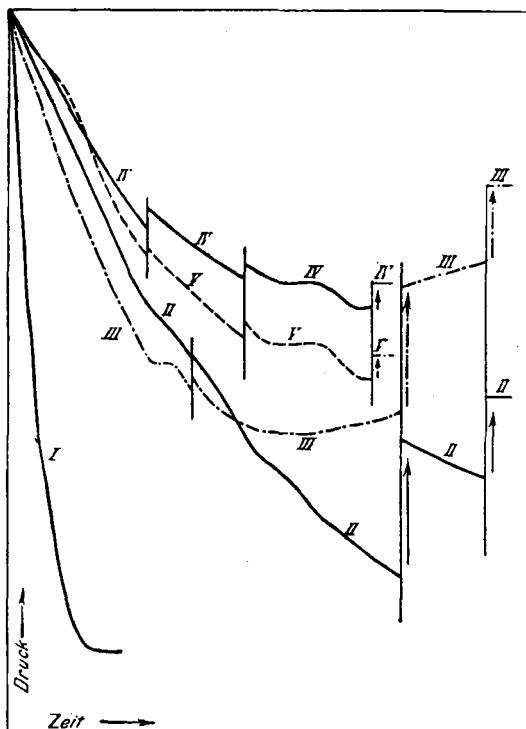


Fig. 1.

hier interessierenden Fall als Differential-adsorptiometer bezeichnet werden kann.

Der Apparat (Fig. 2, S. 170) besteht im wesentlichen aus einer Barometerröhre, die sich an ihrem oberen Ende in zwei Rohre gabelt, welche in Hahntrichtern endigen, und aus einer verstellbaren Niveaubirne. Der ganze obere Teil von der Gabelung an ist in einem weiten Rohr befestigt und kann auf bestimmte Temperaturen gebracht werden. Die Höhen der Gas- und Flüssigkeitssäulen können an einer Skala abgelesen werden (in der Figur fortgelassen).

Die Füllung der zu vergleichenden Flüssigkeiten in die beiden Rohre geschieht durch Senken der Niveaubirne. Nach dem Schließen der Hähne wird der Wassermantel mit heißem Wasser gefüllt und das Quecksilbergefäß bis zur Bildung der Torricellischen Leere gesenkt.

Dadurch werden die beiden Lösungen im Vakuum ausgekocht. Nach Ersatz des heißen Wassers durch kaltes von bekannter Temperatur wird das Quecksilber bis unter die Gabelung gebracht, wodurch die beiden Flüssigkeiten zusammenfließen und die Druckdifferenz an dem so gebildeten empfindlichen Wassermanometer abgelesen werden kann. Wenn man dann noch durch Heben der Niveaubirne und Öffnen des einen Hahnes die Gasblase aus diesem Rohr entfernt, kann man durch Senken wieder ein Wassermanometer bilden und mit diesem die absolute Tension des Gases in dem anderen Schenkel messen. Man kann jetzt, da die Rohre kalibriert sind, die Löslichkeiten der Gase in beiden Flüssigkeitsproben berechnen.

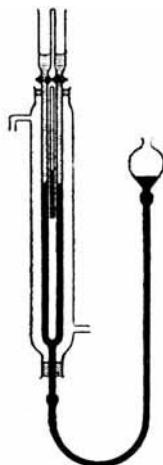


Fig. 2.

Mit diesem Apparat wurde nun in den untersuchten belichteten Farbstofflösungen eine um 10—20 % größere Gaslöslichkeit festgestellt als in reinem Wasser oder in den unbelichteten Lösungen. Die aus den Druckdifferenzen berechneten, in der Tabelle 1 angegebenen großen Löslichkeitsunterschiede (bis 70 %) konnten nicht gefunden werden. Es scheint dies daran zu liegen, daß der Stickstoff nur schwer vollständig aus den belichteten Lösungen auszukochen ist. Für das Wasser wurde immer die der Temperatur entsprechende Löslichkeit gefunden, während die Werte für die belichteten Lösungen stets größer, aber vorläufig nicht exakt zu reproduzieren waren.

Es fragt sich nun, ob diese experimentell festgestellte Löslichkeitsvergrößerung im Licht eine andere als die anfangs vermutete Ursache haben kann. Hierfür könnte nur die mehrfach untersuchte Löslichkeitsbeeinflussung der Gase durch zugesetzte Elektrolyte und Nichtelektrolyte in Betracht kommen¹⁾. Die hier beobachteten Effekte sind aber von einer ganz anderen Größenordnung. Während nach Braun²⁾ die Löslichkeit des Stickstoffs durch Chlornatrium in normaler Lösung um ca. 50% verringert wird, finden wir bei den hier betrachteten, nur 0.001—0.002-normalen Farbstofflösungen weit stärkere Löslichkeitsvergrößerungen. Es bleibt demnach scheinbar keine andere Erklärungsmöglichkeit übrig, als daß sich im Licht in den Farbstofflösungen Kondensationskerne bilden, die den Stickstoff in sehr großer Konzentration auf ihrer Oberfläche kondensieren können, wodurch die mittlere Konzentration des Gases wächst.

¹⁾ Vergl. u. a. G. Geffken, Ztschr. f. phys. Chem. 49, 256 [1904].

²⁾ Braun, Ztschr. f. phys. Chem. 33, 721 [1900].

Bei genauer Durchsicht älterer Angaben, besonders der Versuche von Gros¹⁾), der ähnlich wie ich die Farbstoffe und ihre Leukobasen bei Gegenwart von Sauerstoff im Lichte schüttelte, fand ich die hier festgestellte vergrößerte Gaslöslichkeit schon angedeutet. Mir fiel die häufig erstaunlich große, verschwundene Sauerstoffmenge im Vergleich zu der vorhandenen, nur geringen Farbstoff- oder Leukobasenmenge auf. Theoretisch verbrauchten 2 Mole Leukobase zur Oxydation zum Farbstoff 1 Mol. Sauerstoff. Nun fand ich in extremen Fällen²⁾), daß die theoretisch überhaupt mögliche Sauerstoffmenge um ca. 50 % überschritten wurde, so daß hier ein Teil der gemessenen Druckabnahme des Gases sicher mit einer physikalischen Adsorption in Zusammenhang steht. Der andere Teil verschwindet in der chemischen Reaktion, die durch die hohe Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche der Kondensationskerne (also indirekt photochemisch) beschleunigt wird. Eine Verwertung einer derartig komplexen Reaktion zur Erkenntnis der chemischen Wirkung des Lichtes scheint jedoch ausgeschlossen zu sein.

Der von Gros scheinbar erbrachte Beweis, daß das Ausbleichen der Farbstoffe auf einen Oxydationsvorgang beruht, wird durch die beschriebene Auffindung einer rein physikalischen Löslichkeitsvergrößerung im Licht hinfällig, und die Diskussion dieser Frage ist wieder in ein Anfangsstadium zurückgetreten. Ich konnte keinen merklichen Farbenunterschied beobachten, als ich Erythrosin G neben einander einmal mit Stickstoff und einmal mit Luft schüttelte und bestrahlte. Die beiden Druck-Zeit-Kurven (Fig. 1, Kurve IV und V) zeigten keinen besonderen Unterschied, nur war die Druckabnahme bei Luft (Kurve V) etwas größer; da jedoch die Löslichkeit der Luft ebenfalls größer als die des Stickstoffes ist, so ergab sich eine sehr ähnliche Löslichkeitsvergrößerung: 46 % bei Stickstoff und 41 % bei Luft. Außerdem wurde Phloxin auch in reinem Stickstoff vorübergehend sehr deutlich gebleicht.

Da wir in dem Vorhergehenden gesehen haben, daß bei der Einwirkung des Lichtes auf Farbstoffe vor der eigentlichen sichtbaren Farbveränderung starke Oberflächenenergien auftreten, die sich in Adsorptionen äußern, so ist wohl möglich anzunehmen, daß die leicht adsorbierbaren Farbstoffe selbst dadurch in Mitleidenschaft gezogen werden und zu größeren Komplexen zusammentreten. Es scheint, daß das Dunkeln und der Verlust der Fluoreszenz vielleicht mit derartigen Autoadsorptionen im Zusammenhang steht. Dies sind jedoch vorläufig nur Vermutungen.

Es ist von vorne herein klar, daß die Veränderung der chemisch so außerordentlich verschiedenen zusammengesetzten Farbstoffe nicht auf

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit. S. 173.

eine einheitliche chemische Ursache zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grunde habe ich mich bemüht, eine gemeinsame einfachere photochemische Erscheinung an Farbstoffen aufzufinden, welche in der Vergrößerung der Gaslöslichkeit in den bestrahlten Lösungen vorzuliegen scheint. Als Ursache dieser Erscheinung nehme ich aus verschiedenen Gründen Kondensationskerne an, die im Lichte entstanden sind. Dadurch bilden sich lokale Konzentrationsvergrößerungen, durch welche gewöhnliche chemische Reaktionen, die im Dunkeln nicht stattfinden, merkbar beschleunigt werden können. Welcher Art diese rein chemischen Vorgänge bei den verschiedenen Farbstoffgruppen und ihren einzelnen Repräsentanten sind, kann nur die in jedem speziellen Fall durchgeführte Untersuchung lehren.

Die hier an Farbstofflösungen beobachteten Erscheinungen konnten auch bei anderen photochemisch interessanten Substanzen, wie Chininsulfat, Blutlaugensalz und Uranylnitrat nachgewiesen werden. Es scheint daher erlaubt, Kondensationskerne mit adsorbierenden Eigenschaften zur Erklärung und zum Verständnis von sehr verschiedenartigen chemischen Wirkungen des Lichtes anzunehmen. Hierauf soll in den folgenden Mitteilungen¹⁾ eingegangen werden.

Hrn. L. G. Smith aus Boston spreche ich für seine wertvolle Unterstützung bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

19. H. Rup e und J. Bürgin: Kohlenwasserstoffe aus Cinnamylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2Cl$ (»Styrylchlorid«).

(Eingegangen am 20. Dezember 1909.)

Zur Ergänzung der in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper war es wünschenswert, die Gruppe $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2$ in optisch-aktive Körper einzuführen. Das schien am einfachsten zu erreichen, wenn das aus Cinnamylchlorid und Magnesium entstehende Grignardsche Salz mit aktiven cyclischen Ketonen in Reaktion gebracht wurde.

Cinnamylchlorid reagiert in ätherischer Lösung mit Magnesium ganz normal; versucht man jedoch das gebildete Grignardsche Salz an einen Aldehyd oder ein Keton anzulagern, so beobachtet man keine

¹⁾ Einige Anwendungen auf rein photochemischem und photographischem Gebiet wurden schon in dem Vortrag in der Sitzung vom 13. Dezember 1909 kurz mitgeteilt.