

stanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Man erhält so harte, völlige weiße Krystalle, Schmp. 148°. Während die Menge des Rohproduktes nahezu der Theorie entspricht, ist die Ausbeute an reiner Substanz wegen der umständlichen Reinigungsoperationen wechselnd; sie beträgt ca. 30% des Rohprodukts.

0.1028 g Sbst.: 0.2827 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.0627 g Sbst.: 0.1728 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.2453 g Sbst.: 0.6751 g CO₂, 0.1288 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₄. Ber. C 75.00,

H 5.95.

Gef. » 75.00, 75.16, 75.06, » 5.71, 6.11, 5.83.

Mol.-Gew. Sbst.: 0.2521 g, Benzol 11.92 g. Gefrierpunktniedrigung: 0.32°.

C₂₁H₂₀O₄. Ber. M 336. Gef. M 350.

Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung liegt Diguajacylphenylmethan vor. Die Substanz ist in Wasser nicht oder sehr schwer löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol und Toluol. Sie hat schwachen guajacol-ähnlichen Geruch. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie wie das Trianisylmethan v. Baeyers intensive Färbung. Diese ist bei völligem Luftausschluß orange, an der Luft wird sie — augenscheinlich durch Oxydation — intensiver rot. Ähnliche Erscheinungen geben die amorphen Kondensationsprodukte des Guajacols und Kreosols mit Salicylaldehyd, Vanillin und anderen aromatischen Aldehyden. Von kalter Natronlauge wird die Substanz gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt; sie enthält also freie Hydroxylgruppen. Mit ein paar Tropfen konzentrierter Natronlauge befeuchtet, werden die Krystalle allmählich blau. Eisenchlorid bewirkt in alkoholischer Lösung einen blaugrünen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

Mit Kreosol und Benzaldehyd konnte nach dem gleichen Verfahren ein krystallisierbares Produkt nicht erhalten werden.

150. Fritz Weigert: Über chemische Lichtwirkungen. VI. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. März 1910.)

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über Gasabsorptionen in belichteten Farbstofflösungen¹⁾ machte ich in Gemeinschaft mit Hrn. cand. Saveanu einige Beobachtungen, welche erst später in dessen Dissertation mitgeteilt werden sollen. Mit Rücksicht auf die im letzten Heft dieser Berichte erschienenen Bemerkungen Gebhards²⁾ möchte

¹⁾ Diese Berichte 43, 164 [1910]. ²⁾ Diese Berichte 43, 751 [1910].

ich jedoch schon jetzt einiges über unsere noch nicht abgeschlossenen Versuche wiedergeben, da sie ein ähnliches Resultat ergeben, wie es Gebhard jetzt gefunden hat, und auch meine früheren Beobachtungen von einer anderen chemischen Seite zu betrachten gestatten.

Sowohl bei der Bestrahlung von Chininlösungen in Gegenwart von Kohlendioxyd, als auch von Uraninlösungen mit Sauerstoff und Luft wurden deutliche Gasabsorptionen beobachtet. Dieser letzte Versuch entspricht dem Befunde von Gros¹⁾. Bei lang andauernder Bestrahlung und im Dunkeln findet jedoch wieder eine geringe Druckzunahme statt, und mittels des in der vorigen Mitteilung beschriebenen Differentialapparats ließ sich ein größerer Gasgehalt der bestrahlten Lösungen konstatieren. Da bei der Bestrahlung der neutralen Uraninlösung mit Luft sicher chemische Veränderungen stattfinden, wie die Farbänderung zeigte, so war es möglich, daß auch die beobachteten physikalischen Erscheinungen eine chemische Ursache haben. Die im Differentialapparat ausgekochten Gase wurden deshalb in dem Apparat selbst analysiert, indem man in die einzelnen Schenkel desselben nach einander Kalilauge und Pyrogalluslösung einfließen ließ. Einige der Versuche sind in der Tabelle auf S. 953 wiedergegeben, in der V_0 und V die Gasvolumina pro 100 ccm Lösung bei 0° und 760 mm Druck bedeuten. Wie der Versuch 19 zeigt, bestand das Plus auf der belichteten Seite aus Kohlensäure. Es war zu erwarten, daß nach der Bestrahlung einer alkalischen Lösung von Uranin mit Luft diese im Vakuum nicht mehr Gas abgibt, als eine im Dunkeln gehaltene Vergleichslösung (Versuch 16). Daß sich auch in diesem Fall Kohlendioxyd bei der Bestrahlung gebildet hatte, zeigen die Versuche 21 und 25 der Tabelle, bei welchen die alkalische Lösung direkt vor dem Einbringen in die Schenkel des Differentialapparats mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert wurde. Die Kohlendioxydmenge überwiegt bei den bestrahlten Lösungen beträchtlich, während für Sauerstoff und Stickstoff kein deutlicher Unterschied zu beobachten war.

Es ist demnach möglich, daß der von Gros²⁾ und Gebhard³⁾ beobachtete beschleunigende Einfluß des Alkalis auf die Reaktion im Licht, den ich gleichfalls konstatieren konnte, teilweise mit einer Erniedrigung des Partialdrucks der Kohlensäure im Zusammenhang steht. Säuren wirken dann im entgegengesetzten Sinne. Es ist auch noch die Prüfung der Gasreste auf andere Gase, wie Kohlenoxyd und Wasserstoff, beabsichtigt.

Die Bildung der Kohlensäure in den bestrahlten Lösungen genügt zur chemischen Erklärung der beobachteten Druckvergrößerung in den Bestrahlungsgefäßen und der Ergebnisse in dem Differentialapparat. Ich benutzte dieselben Erscheinungen zur Stütze meiner Annahme, daß es sich bei den in meiner letzten Mitteilung beschriebenen Versuchen um ein rein physikalisches Phänomen handelt.

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **37**, 157 [1901].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **1909**, 2484.

In Ermangelung einer bequemen Methode zur Analyse kleiner Gas-mengen (es handelt sich höchstens um 0.2 ccm) begnügte ich mich damals mit dem beschriebenen physikalischen Befund. Da dieser jedoch bei unzweifelhaft chemischen Vorgängen derselbe ist, so muß es noch als unentschieden hingestellt sein, ob er nicht auch bei meinen früheren Stickstoffversuchen durch bisher übersehene Einflüsse vorge-täuscht ist. Hierüber sollen weitere Versuche entscheiden, bis zu deren Abschluß ich meine Annahme der lokalen Konzentrationsver-größerung an der Oberfläche von heterogenen, durch die Bestrahlung entstanden Teilchen noch nicht als vollkommen experimentell be-wiesen hinstellen möchte.

Nr. des Ver- suchs	Untersuchte Uraninlösung	V ₀ ausge- kocht ccm	V nach Ab- sorption von		Bei der Be- lichtung auf- genommene Gasmenge pro 100 ccm ccm
			CO ₂ ccm	O ₂ ccm	
19	0.05 %; } belichtet neutral } unbelichtet	2.56	1.96	1.31	2.7
		2.02	—	—	—
16	0.05 %; } belichtet 0.01-n. KOH ¹⁾ } unbelichtet	1.93	—	—	4.3
		1.98	—	—	—
21	0.05 %; 0.01-n. } belichtet KOH ¹⁾ mit kon- } unbelichtet zentriert. H ₂ SO ₄ } angesäuert }	5.22	1.74	1.21	4.3
		3.48	1.72	1.25	—
25	0.025 %; 0.1-n. } belichtet KOH ¹⁾ mit kon- } unbelichtet zentriert. H ₂ SO ₄ } angesäuert }	5.47	1.77	1.27	4.9
		3.78	1.78	1.21	—

Für die Brauchbarkeit der Hypothese sprechen jedoch schon jetzt die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten zur Erklärung der verschiedensten photochemischen Erscheinungen. Unter diesen sind besonders die photo-chemischen Nachwirkungen zu nennen, die u. a. von Mellor²⁾ für Chlor-reaktionen, von Kistiakowsky³⁾ und Weigert⁴⁾ für die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, von Szilard⁵⁾ für das Jodoform, von Foster⁶⁾ für

¹⁾ Die Kalilauge war etwas carbonathaltig.

²⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 140, 196 [1904].

³⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **85**, 431 [1900].

⁴⁾ Ann. d. Physik **24**, 261 [1907].

⁵⁾ Ztschr. f. wiss. Photographie **4**, 127 [1904].

⁶⁾ Trans. Chem. Soc. **89**, 917 [1906].

die Oxydation des Kaliumferrocyanids, von Genthe¹⁾ für das Trocknen des Leinöls, von Trautz²⁾ für verschiedene Oxydationen, von Stobbe³⁾ für die Polymerisation des Styrols und von Bruner⁴⁾ für die Photobromierung des Toluols nachgewiesen wurden. Der letzte beschrieb die für meine Hypothese wichtige Tatsache, daß die photobromierten Gemische auffallend hartnäckig den in der Reaktion erzeugten Bromwasserstoff festhalten. Auch für die bekannteste photochemische Nachwirkung, die Entwicklung des latenten photographischen Bildes, bietet die Konzentrationsvergrößerung des Entwicklers an den vom Licht getroffenen Stellen eine einfache Erklärung.

Von besonderem Interesse ist es, daß sich die experimentellen Stützen für die Grundlage der gemachten Annahme, daß durch die Wirkung des Lichtes primär eine kolloidartige Lösung entsteht, deren adsorbierende und reaktionsbeschleunigende Eigenschaften bekannt sind, von Tag zu Tag mehren. So konnte Svedberg⁵⁾ durch direktes Bestrahlen mit ultraviolettem Licht die Metalle zu kolloidalen Lösungen zerstäuben, während Amann⁶⁾ bei der Bestrahlung von Lösungen des Ferritartrats und Siedentopf⁷⁾ beim intensiven Belichten des weißen Phosphors in seinem Kardioid-Ultramikroskop die primäre Entstehung der diskreten Teilchen direkt ultramikroskopisch sichtbar machen konnten.

Bei der Untersuchung der bestrahlten Lösungen von Uranin konnte außer der Gasabsorption und Kohlendioxydbildung eine oxydierende Wirkung beobachtet werden, welche entweder durch ein Farbstoffperoxyd, deren Existenz Gebhard⁸⁾ nachgewiesen zu haben scheint, oder vielleicht durch den lokal konzentrierten Sauerstoff⁹⁾ verursacht sein kann. Wenn man eine längere Zeit belichtete Uraninlösung bei Gegenwart von Chlor- oder Brom-Ionen und etwas Alkali stehen läßt und dann ansäuert, so entweicht beim Kochen freies Halogen, das in Jodkaliumlösung aufgefangen und titriert werden kann. Versetzt man dann wieder mit Alkali, so erhält man häufig eine rote, grün fluoreszierende Lösung. Offenbar ist das Halogen in das Fluorescein eingetreten.

Bei der photochemischen Oxydation des Uranins durch den Luft-sauerstoff, welche durch meine Annahme durchaus nicht in Abrede

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **1906**, 2087.

²⁾ Eders Jahrb. f. Photographie **1909**, 3.

³⁾ Ann. d. Chem. **371**, 259 [1910].

⁴⁾ Bull. de l'acad. des sciences de Cracovie **1909**, 265.

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 4375 [1909].

⁶⁾ Journal suisse de chimie et pharmacie **1910**, Nr. 1 und 2.

⁷⁾ Diese Berichte **43**, 692 [1910]; Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **12**, 42 [1910].

⁸⁾ Diese Berichte **43**, 751 [1910].

⁹⁾ Die beobachtete Erhöhung der Oxydationspotentiale gibt eine Erklärung für die lichtelektrischen Effekte an bestrahlten Farbstofflösungen (vergl. dazu Goldmann, Ann. d. Physik **27**, 449 [1908]), auf die an anderer Stelle näher eingegangen werden soll.

gestellt wird, wie dies Gebhard glaubt, sondern nur als ein sekundärer Prozeß aufgefaßt wird, treten nun nach dem Vorhergegangenen mehrere, leicht chemisch zu verfolgende Erscheinungen neben einander auf. Die Resultate der quantitativen Untersuchung auf chemischem und elektrochemischem¹⁾ Wege sollen später in der eingangs erwähnten Dissertation mitgeteilt werden.

151. Emil Erlenmeyer und G. Hilgendorff: Zur Zimtsäure-Frage.

(Eingegangen am 17. Februar 1910.)

Die Untersuchung von Riiber und Goldschmidt²⁾ im zweiten Hefte dieser Berichte haben im Vergleich zu dem von uns im letzten Jahre mitgeteilten Tatsachenmaterial wesentlich neues nicht gebracht.

Durch die Untersuchung wird nämlich das von uns zuerst beschriebene³⁾ verschiedene Verhalten der synthetischen und der Storaxzimtsäure bei der Krystallisation aus Äther bestätigt und durch den interessanten, aber vergeblichen Versuch, einen Krystall von Storaxzimtsäure in einer gesättigten Lösung von synthetischer Zimtsäure weiter wachsen zu lassen, besonders anschaulich gemacht.

Die synthetische Zimtsäure verhält sich bei diesem Versuche nicht wie ein mechanisches Gemenge von viel Storaxsäure und einer geringen Verunreinigung, sondern wie ein selbständiger Körper mit abweichendem Krystallisationsvermögen.

Desgleichen konnten die genannten Autoren den von uns festgestellten⁴⁾ Chlorgehalt, der früher⁵⁾ von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebrachten Zimtsäuren bestätigen.

Auch wir haben seiner Zeit, aus den uns von Kahlbaum überlassenen Rückständen der Destillation von synthetischem Zimtsäureester, eine in glänzenden Blättchen krystallisierende, bei 247° schmelzende chlorhaltige Säure isoliert, bei deren Titration sich das Molekulargewicht 183 ergab, d. i. das Molekulargewicht der Chlorzimtsäure.

Endlich bestätigten die genannten Autoren die von uns⁶⁾ mitgeteilten Beobachtungen, wonach eine Reihe von substituierten Zimtsäuren das Kry-

¹⁾ Vergl. Fußnote 9, S. 954.

²⁾ Diese Berichte 43, 453 [1910]. ³⁾ Ebenda 42, 502 [1909].

⁴⁾ Diese Berichte 42, 508, vierter Absatz [1909].

⁵⁾ Die jetzt von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebrachte synthetische Zimtsäure, von einer anderen Firma dargestellt, besteht aus einheitlicher Storaxzimtsäure.

⁶⁾ Diese Berichte 42, 2665 [1909], 6. Abh.