

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. S. Gabriel: Einwirkung von Acylaminosäurechloriden auf Natrium-Malon- und -Cyanessigester. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. H. Großmann: Über Silit und seine Verwendungen (mit Demonstrationen). — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:  
W. Will.

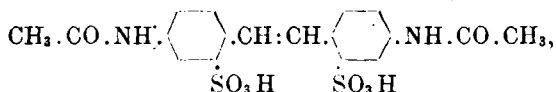
Der Schriftführer:  
F. Mylius.

## Mitteilungen.

### 150. Hans Stobbe und Heinrich Mallison: Phototropie-Erscheinungen bei Stilben-Derivaten.

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Zu den bisher bekannten phototropen Stoffen, dem Chinochinolinchlorhydrat, dem Tetrachlor-keto-naphthalin<sup>1)</sup>, den Hydrazonen und Osazonen<sup>2)</sup>, den Fulgiden<sup>3)</sup>, Aryliden-aminen<sup>4)</sup> u. a. m. hat sich eine kleine Gruppe besonders konstituierter Stilbenderivate gesellt, als deren Grundtyp die Diacetyl-*p*<sub>2</sub>-diaminostilben-*o*<sub>2</sub>-disulfosäure,



zu gelten hat. Ihre Phototropie ist von Heinrich Mallison 1911 in Leverkusen a. Rh. entdeckt und später von uns beiden teils in Leverkusen, teils in Leipzig weiter untersucht worden. Sie äußert sich auf den ersten Blick darin, daß das für die Dunkelheit farb-

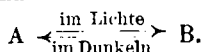
<sup>1)</sup> Marckwald, Ph. Ch. 30, 143 [1899].

<sup>2)</sup> Biltz, Ph. Ch. 30, 527 [1899]; Eders Jahrbuch der Photographie 1900, 159 und 1902, 3; Stobbe, A. 359, 45 [1908]; Padoa, R. A. L. [5] 18, I, 694 [1909]; Padoa und Graziani, ebenda 18, II, 269, 559; 19, I, 489; 19, II, 190 [1910]; Padoa und Santi, ebenda 19, II, 302 [1910]; 20, I, 675; 20, II, 196, 228 [1911]; 21, II, 192; Padoa und Bovini, ebenda 20, II, 712; Padoa und Tabellini, ebenda 21, II, 188.

<sup>3)</sup> Stobbe, A. 359, 1 [1908].

<sup>4)</sup> Senier und Shephard, Soc. 95, 441, 1943 [1909]; Senier und Carkle, Soc. 99, 2081 [1911].

konstante hellgelbe Krystallpulver der Säure bei der Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht in wenigen Minuten rotbraun wird, und daß dieses rötbraune Produkt in der Dunkelheit wieder zur ursprünglichen Farbe verblaßt. Ist A die für die Dunkelheit farbkonstante hellgelbe Säure, B das dunkle Photoprodukt, das mit A gemengt rotbraun erscheint<sup>1)</sup>, so gilt für die Licht- und für die Dunkelreaktion das Schema



Wir sagen, A wird im Lichte zu B »erregt«, B im Dunkeln zu A »aufgehellt«. Beide Stoffe A und B befinden sich in einem Gleichgewichte, das zunächst von der Lichtstärke abhängig ist. Das System  $A \rightleftharpoons B$  ist um so reicher an B, d. h. dunkler, je intensiver das Licht strahlt, um so reicher an A, d. h. heller, je schwächer die Lichtquelle ist. Im Dunkelgleichgewicht ist praktisch nur das helle A vorhanden.

Ähnlich wie die Säure verhalten sich ihre Salze. Auch sie werden nach einer Belichtungsdauer von fünf Minuten deutlich erregt. Ein Unterschied besteht nur in der Farbe des erregten Stoffes.

	Die für die Dunkelheit konstante Farbe	Die Farbe nach der Erregung
Säure . . . . .	hellgelb	rotbraun
Natriumsalz . . . . .	»	dunkelrot
Kaliumsalz . . . . .	»	purpurrot
Bariumsalz . . . . .	»	»
Strontiumsalz . . . . .	weiß	hellrot
Calciumsalz . . . . .	»	»
Magnesiumsalz . . . . .	»	rosa
Bleisalz . . . . .	»	purpurrot

#### Abhängigkeit der Phototropie von der Wellenlänge des Lichtes.

Wie bei allen anderen phototropen Stoffen sind an der Erregung der Stilbenderivate nur die von der Substanz absorbierbaren Strahlen beteiligt. Besonders wirksam sind nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen des Bereiches  $\lambda$  490—271  $\mu\mu$ . Läßt man diese gesondert auf die A-Formen der Säure und der Salze wirken, so sind die Erregungen stärker, als wenn die Gesamtheit aller sichtbaren plus den oberhalb 271  $\mu\mu$  liegenden ultravioletten Strahlen zur Ent-

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu A. 359, 12 [1908].

faltung kommen. Man kann dies sehr leicht zeigen, wenn die für die Dunkelheit farbkonstanten Objekte teils unter einem farblosen Uviolglase, teils unter einem Blau-Uviolglase von Schott und Genossen, Jena (durchlässig von 490—271  $\mu\mu$ ) bestrahlt werden. Die Dunklung ist im letzten Falle weit stärker.

Ebenso wie die »Erregungsreaktion« wird nun aber auch die »Aufhellungsreaktion« durch das Licht eines bestimmten Spektralbezirktes beeinflusst. Läßt man gelbe oder rote Strahlen auf die erregten Formen B wirken, so verblassen sie in ganz kurzer Zeit ebenso wie bei vollkommenem Abschluß des Lichtes.

Kurzwelliges Licht beeinflusst die Reaktion  $A \rightarrow B$ ; es verwandelt das für die Dunkelheit stabile, lichtempfindliche A in das labile energiereichere B. Die Lichtenergie bleibt in B aufgehäuft, so lange das kurzwellige Licht strahlt. Langwelliges Licht dagegen beeinflusst die Gegenreaktion  $B \rightarrow A$ ; es beschleunigt die an sich freiwillig verlaufende Bildung des energieärmeren A und vernichtet daher die Lichtarbeit. Der erste Vorgang vollzieht sich gegen die chemischen Kräfte, der zweite im Sinne der chemischen Kräfte.

Man hat, um dem Einteilungsprinzip der Lichtreaktionen von Helmholtz, Warburg und Weigert<sup>1)</sup> zu folgen, in der ersten Reaktion eine »arbeitsspeichernde«, in der anderen, der Gegenreaktion eine »arbeitsleistende« Reaktion.

Der Erregungsvorgang und der Aufhellungsvorgang sind in unserem speziellen Falle, wie auch sonst bei anderen Phototropie-Erscheinungen, zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionen<sup>2)</sup>.

Man wird gut tun, diese Erkenntnis, die bisher wohl nicht genügend präzisiert worden ist, zu beachten, um nicht irgend welche durch das Licht hervorgerufenen Farbänderungen ohne eingehende Prüfung kurzer Hand zu den phototropen Zustandsänderungen zu zählen.

#### Einfluß der Temperatur auf die Phototropie-Erscheinungen.

Die beiden entgegengesetzten Vorgänge, Erregung und Aufhellung, werden von der Temperatur in verschiedenem Grade beeinflusst; die Reaktion  $A \rightarrow B$ , als Lichtreaktion mit kleinem Tempe-

<sup>1)</sup> Siehe F. Weigert: Die chemischen Wirkungen des Lichtes, S. 6, 11 und 32. Stuttgart 1911.

<sup>2)</sup> Man vergleiche: Stobbe, Kapitel »Phototropie« im Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Band VII, Jena 1912.

raturkoeffizienten, in weit geringerem Maße als die Dunkelreaktion  $B \rightarrow A$ . Die Folge davon ist, daß mit steigender Temperatur die Lichtreaktion  $A \rightarrow B$  weniger beschleunigt wird als die Gegenreaktion  $B \rightarrow A$ , und daß also für jede Lichtintensität und für jeden Spektralbezirk eine Temperatur gefunden werden muß, bei der die Gegenreaktion die Lichtreaktion überholt, und bei der der phototrope Stoff A nicht mehr erregt werden kann. Diese Temperatur hat sich für die Stilbenderivate leicht nach der früher<sup>1)</sup> angegebenen Methode ermitteln lassen. Als Beispiel diene das Natriumsalz der Diacetyldiamino-stilben-disulfosäure.

Es wurde in feingepulvertem Zustande in dem loc. cit. beschriebenen Thermostaten zunächst in absoluter Dunkelheit auf verschiedene Temperaturen ( $+ 22^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $95^\circ$  und  $125^\circ$ ) erwärmt und dann 15 Minuten lang hinter einer Blau-Violettglasscheibe und einer schmalen, mit Wasser gefüllten Kuvette bestrahlt. Als Lichtquelle diente eine um  $45^\circ$  gegen die Horizontale geneigte Bogenlampe (18 Amp. 48 Volt Klemmenspannung, 20/15 mm Kohlenstiftstärke), die auf einer in 25 cm-Abschnitte geteilten Schiene verschieden weit von dem feststehenden Thermostaten aufgestellt werden konnte.

#### Versuchsreihe I.

Strahlengebiet  $\lambda$  490—271  $\mu$ , Belichtungsdauer 15 Minuten.

Temperatur	Abstand für die eben sichtbare Erregung	Abstand für das Ausbleiben der Erregung
	m	m
$+ 22^\circ$	3.50	3.75
$+ 45^\circ$	3.25	3.50
$+ 75^\circ$	2.50	2.75
$+ 95^\circ$	1.75	2.00
$+ 125^\circ$	0.75	1.00

Hiernach bleibt die Erregung des Salzes bei  $75^\circ$  in 2.75 m, bei  $125^\circ$  schon in 1.00 m Abstand, also bei weit größerer Lichtintensität aus usw.

Diese Werte gelten natürlich nur für die oben angegebene Belichtungsdauer und für das Strahlengebiet Blau + Violett + Ultraviolett. Ändert man einen der Faktoren, verengert man beispielsweise das Strahlengebiet durch Abblendung des ganzen Ultravioletts (Ersatz des Wassers in der Cuvette durch Chininsulfat-Lösung), so müssen die Abstände der Lichtquelle viel kleiner, d. h. die Lichtintensität

<sup>1)</sup> A. 859, 16—18.

viel größer werden, um denselben Effekt hervorzurufen wie mit Einschluß des Ultraviolett.

### Versuchsreihe II.

Strahlengebiet  $\lambda$  490–397  $\mu\mu$ , Belichtungsdauer 15 Minuten.

Temperatur	Abstand für die eben sichtbare Erregung	Abstand für das Ausbleiben der Erregung
	m	m
+ 22°	2.75	3.00
+ 45°	2.50	2.75
+ 75°	1.50	1.75
+ 95°	0.50	0.75
+ 125°	unter 0.50	—

Die Werte der Versuchsreihe II sind daher durchweg niedriger als die der Versuchsreihe I. Während Blaue + Violette Strahlen ohne Ultraviolett bei 125° in 0.50 m Abstand keine Erregung hervorbringen, tritt bei Blau + Violett + Ultraviolett bei derselben Lichtintensität noch deutliche Erregung auf.

Dieses Beispiel lehrt zunächst, wie ansteigende Temperatur der Erregung entgegenwirkt und wie jeder erregte Stoff durch geeignetes Erwärmen aufgehellt werden kann. Es lehrt ferner, wie die Erregung von der Quantität der zur Wirkung gelangenden, absorbierbaren Strahlen abhängig ist. Sichtbare Strahlen allein bis hinab zu 397  $\mu\mu$  sind von geringerem Einfluß als sichtbare + ultraviolette bis hinab zu 271  $\mu\mu$ . Strahlen von noch kürzerer Wellenlänge werden die Erregung voraussichtlich noch weiter steigern. Wir gehen hier nicht weiter darauf ein, da in einer späteren zusammenfassenden Abhandlung gemeinsam mit Hrn. Kurt Thormann die Abhängigkeit der Phototropie-Erscheinungen von der Wellenlänge des Lichtes und von der Temperatur, insbesondere auch von sehr tiefen Temperaturen, an einer großen Zahl von Beispielen erläutert werden soll.

### Phototropie und Sauerstoff-Aktivierung.

Außer von Temperatur, Lichtintensität und Wellenlänge des Lichtes sind die Phototropie-Erscheinungen abhängig von den Gasen, die den phototropen Stoff umgeben. Zur Begründung dieses Satzes wurde die Diacetyldiamino-stilben-disulfosäure in Wasserstoff, Kohlensäure, Luft oder Sauerstoff unter sonst genau gleichen Bedingungen belichtet. Wir preßten das Versuchsobjekt jedesmal zwischen zwei dünne Glasplättchen, umwickelten die Hälfte mit Stanniol, legten das Ganze in eine dünnwandige Glasröhre und leiteten durch letztere einen Strom der möglichst gereinigten Gase hindurch. Abstand der Bogenlampe

75 cm. Belichtungsdauer 15 Minuten. Temperatur 23°. Durch Vergleich der belichteten und der unbelichteten Fläche war die Farbänderung leicht zu konstatieren und ihrem Grade nach zu schätzen

In trockenem Wasserstoff, durch alkalische Pyrogallollösung von Sauerstoff befreit	keine Erregung
In trockner Kohlensäure, durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit	schwache Erregung
In trockner Luft	starke „
In trockenem Sauerstoff	sehr starke Erregung, ungleich stärker als in Luft

Ersetzt man die getrockneten durch die mit Wasserdampf gesättigten Gase, so findet im Wasserstoff eine schwache, in den drei anderen Gasen eine durchweg gesteigerte Erregung statt.

Da nun die Säure auch im Vakuum nicht erregt wird, und da das Natrium- und das Bleisalz sich ebenso wie die Säure verhalten, ist zu folgern, daß die Phototropie-Erscheinungen der Stilbenderivate vornehmlich durch den Sauerstoff beeinflusst werden, und daß aber auch, wie bei vielen anderen photochemischen Prozessen die Gegenwart von Wasserdampf die Reaktion begünstigt. Die schwachen Erregungen in trockenem Wasserstoff und in trockner Kohlensäure sind vielleicht auf Spuren vorhandenen oder durch photochemische Zersetzung der Kohlensäure entstandenen Sauerstoffs zurückzuführen.

Ist diese Annahme richtig, so könnte der Sauerstoff die sonst langsam verlaufende Lichtreaktion  $A \rightarrow B$  katalytisch beschleunigen<sup>1)</sup> oder an den phototropen Stoff gebunden werden. Im letzten Falle müßte aus dem Stilbenderivat A im Lichte (bei der Erregungsreaktion) ein »labiles Oxyd« B entstehen, das umgekehrt in der Dunkelheit (bei der Aufhellungsreaktion) den Sauerstoff wieder abgäbe. Die experimentelle Prüfung dieser Frage begegnet großen Schwierigkeiten und zwar aus mehrfachen Gründen. Der dunkle Stoff B bildet sich nur an der äußersten Oberfläche des festen A; er ist nur im Lichte haltbar, nie vollständig von A trennbar, so daß er nie gesondert untersucht werden kann. Ferner ist die Quantität des gebildeten B,

<sup>1)</sup> Wir dürfen hier nicht unterlassen auf den hemmenden Einfluß hinzuweisen, den der Sauerstoff bei andern photochemischen Reaktionen, bei der Chlorknallgasbildung (Bunsen und Roscoe, Chapman und Mac Mahon, Soc. 95, 135 und 959 [1909]) bei Photochlorierungen und -bromierungen (Luther und Goldberg, Ph. Ch. 56, 43 [1906], L. Bruner, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909, 265; 1910 192) ausübt. Vergl. F. Weigert, loc. cit. 47, 53 und 64.

ebenso wie die etwa verbrauchte Sauerstoffmenge so gering, daß eine gravimetrische oder manometrische Analyse vorderhand nicht gelungen ist.

Wenn nun auf dem angedeuteten Wege auch keine Entscheidung zwischen den beiden Hypothesen, »Sauerstoff-Katalyse« oder »Oxydations-Reduktions-Vorgang« getroffen worden ist, so hat sich doch auf anderem Wege zeigen lassen, daß der Sauerstoff nach der Erregungsreaktion nicht mehr nur in unveränderter Form, sondern auch zu einem kleinen Teile als Ozon vorhanden ist.

Dieser Nachweis wurde zuerst auf folgende Weise geführt. Man breitet auf dem Boden einer gläsernen Schale mit niedrigem zylindrischem Rande und fest aufsitzendem gläsernem Deckel im Dunkeln die zu untersuchende Substanz aus und bringt oben unter dem Deckel einen Papierstreifen an, der dauernd mit einer Kaliumacetat enthaltenden äthylalkoholischen Lösung von Tetramethyl-*p*-diamino-diphenylmethan getränkt wird. Als Versuchsobjekte dienten fünf möglichst gereinigte Präparate, die Diacetyl-diamino-stilben-disulfosäure, ihr Natrium-, Kalium-, Barium- und Bleisalz. Werden die hiermit beschickten fünf Gefäße tagelang im Dunkeln belassen, so bleiben die Papierstreifen vollkommen farblos; erst bei Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht zeigt sich nach einiger Zeit eine violette Färbung, die nach Arnold und Mentzel<sup>1)</sup> für die Anwesenheit von Ozon, nicht aber für Wasserstoffsuperoxyd, charakteristisch ist. Die Färbung tritt bei der Säure eher und stärker auf, als bei den Salzen. Man darf daher schließen, daß die Ozonbildung in Gegenwart der Säure am reichlichsten ist. Eine quantitative Bestimmung des Ozons hat sich bei der jedenfalls sehr geringen Menge und bei unserer vorläufigen Versuchsanordnung noch nicht ermöglichen lassen.

Bestrahlt man an Stelle der reinen Säure die technische, Chlorwasserstoff enthaltende Säure, so wird das Reagenspapier zuerst blauviolett und später blau. Es bildet sich dann das salzsaure Salz der Tetramethylbase, das durch Ozon nach Arnold und Mentzel blau gefärbt wird. Bei gleichzeitig angestellten blinden Versuchen, bei denen die Reagensstreifen in leeren Gefäßen bestrahlt wurden, zeigte sich der Erwartung gemäß keinerlei Färbung.

<sup>1)</sup> B. 35, 1324 u. 2902 [1902]. Wir können in Übereinstimmung mit Franz Fischer und Hans Marx, B. 39, 2555 [1906], die Angaben von Arnold und Mentzel durchweg bestätigen, haben aber vorgezogen, an Stelle des käuflichen, gelblichen oder bräunlichen »Tetramethylbasen-Papiers« immer nur die frisch aus Base, Kaliumacetat und verdünntem Alkohol bereiteten, feuchten, ganz farblosen Reagenspapiere zu verwenden.

Auch wenn die trockne Säure mit trockner Tetramethylbase innigst verrieben, dem Sonnenlichte exponiert wird, läßt sich die Ozonbildung zeigen. Das Pulver wird dann nicht rotbraun, sondern bräunlich violett.

Während nun Sauerstoff nach Lenard, Goldstein, Warburg und Regener, Franz Fischer und Braehmer<sup>1)</sup>, Berthelot und Gaudechon<sup>2)</sup>, Johnson und McIntosh<sup>3)</sup>, Chapman, Chadwick und Ramsbottom<sup>4)</sup> unter den üblichen Bedingungen nur durch Lichtstrahlen kurzer Wellenlänge von ca.  $220\mu$  abwärts aktiviert wird, gelingt hier, in Gegenwart phototroper Stilbenderivate die Ozonisierung der Luft schon durch die, die gläsernen Gefäßwände passierenden, langwelligen Strahlen von ca.  $350\mu$  an aufwärts.

Wir haben hier also ein photochemisches Geschehnis, bei dem die während der Reaktion  $A \xrightarrow{\text{Licht}} B$  in B aufgespeicherte Energie zur Auslösung einer chemischen Reaktion ausgenutzt wird. Gilt die »Additionshypothese«, ist der Stoff B ein »labiles Oxyd«, so gibt er den in der Lichtreaktion gebundenen Sauerstoff bei der Gegenreaktion  $B \rightarrow A$  in Form von Ozon ab. Gilt die »Katalyse-Hypothese«, nach welcher B kein Oxyd, sondern irgend ein anderes Derivat von A ( $A + \text{Energie}$ ) ist, so fungiert B als optischer Sensibilisator (Photokatalysator) für die Reaktion  $3O_2 \rightarrow 2O_3$ , die sonst nur für Lichtstrahlen kürzerer Wellenlänge empfindlich ist.

Schon früher ist die Frage gestreift<sup>5)</sup>, ob die in einem erregten phototropen Stoffe aufgespeicherte Energie bei der Dunkelreaktion etwa als Luminescenz austräte, und ob daher eine vorher erregte Substanz auf eine in der Nähe befindliche photographische Platte eine Einwirkung ausüben würde. Um dies für die Stilbenderivate zu erforschen, haben wir folgende Parallelversuche ausgeführt. Auf den Boden zweier gleich großer Kasten wurde einmal die hellgelbe, nicht erregte, reine Diacetyldiamino-stilben-disulfosäure A, das andere Mal die stark erregte Säure B ausgebreitet. Darüber befand sich in 5 mm Entfernung ein Gitter und eine Agfaplatte, die zur Hälfte fest mit schwarzem Papier verschnürt war. Expositionsdauer 22 Stunden. In einem dritten, daneben postierten Kasten, war nur

<sup>1)</sup> Die Zitate aller dieser Arbeiten bei Fischer und Braehmer, B. 38, 2633 [1905].

<sup>2)</sup> C. r. 150, 1159 [1910].

<sup>3)</sup> C. 1910, I, 325.

<sup>4)</sup> Soc. 91, 942 [1907].

<sup>5)</sup> Marckwald, Ph. Ch. 30, 142 [1899]; Stobbe, A. 359, 21 [1908].



das Gitter und die Platte eingelegt. Während nun nach Beendigung des Versuches die Platte des leeren Kastens unangegriffen war, zeigten die nicht umschnürten Flächen der beiden anderen Platten nach der Entwicklung eine Schwärzung; die der erregten Säure B exponierte Platte weit deutlicher als die andere, die in Gegenwart des nicht erregten Stoffes A gewesen war. Das Gitter war in keinem Falle abgebildet.

Da nun hiernach eine Luminescenzwirkung ausgeschlossen ist, dürfte die Veränderung der Platte dem Ozon zuzuschreiben sein, das nach Schaum <sup>1)</sup> die Agfaplatte affiziert. Worauf die äußerst schwache Wirkung der nicht erregten Säure zurückzuführen ist, ob in dem benutzten Präparate doch geringe Anteile erregter Säure vorhanden gewesen sind, soll durch weitere Untersuchungen, die bereits in Gemeinschaft mit Hrn. Peukert begonnen worden sind, ermittelt werden.

### Phototropie und Konstitution.

Um die Erkenntnis der Phototropie-Erscheinungen zu erweitern, ist erforderlich, möglichst viele, der phototropen Diacetyldiaminostilben-disulfosäure strukturell verwandte Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Licht zu untersuchen. Wir haben daher, zum Teil gemeinsam mit Hrn. Fritz Dünnhaupt, die folgende Reihe von Stilbenverbindungen mit orthoständiger Sulfosäure- und paraständiger Amino-Gruppe, ferner noch  $p_1$ -Dinitroso-, die beiden  $p_1$ -Dinitrostilbene,  $p_2$ -Dinitro- und  $p_2$ -Chlorstilben-disulfosäure für den Strahlenbereich  $\lambda$  490—271  $\mu$  geprüft. Die nachfolgenden Angaben (s. Tabelle S. 1235) beziehen sich daher nur für dieses Spektralgebiet und ferner auch nur für eine Expositionsdauer von 5—30 Minuten.

Man erkennt hieraus, daß das Stilben, seine Disulfosäure, die Dinitroso- und Dinitrostilbene, Dinitro-disulfosäuren und Dichlor-disulfosäuren nicht phototrop und auch sonst für 30 Minuten lichtbeständig sind, daß das  $p_2$ -Diaminostilben, sein Diacetyl- und Diformyl-Derivat, die Diamino-disulfosäure zwar auch nicht phototrop, aber doch teilweise lichtempfindlich sind, und daß hingegen erst bei den letzten Gliedern der Reihe, dem Diacetyl- und Diformyl-Derivat der Diamino-disulfosäure Phototropie, und zwar in ganz hervorragendem Maße, auftritt. Die diformylierte Säure und ihre Salze zeigen ganz analoge Erscheinungen, wie die oben beschriebene diacetylierte Säure und ihre Salze.

<sup>1)</sup> Ph. Ztschr. 6, 73 [1905].

	Farbe	Verhalten gegen Lichtstrahlen von $\lambda$ 490— $\lambda$ 271 $\mu\mu$
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	farblos	nicht phototrop
$(2) \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (2)	»	» »
(4) $\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}$ (4)	rotbraun	» »
(4) $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ (4) } Schmp. 210° 284°	citronengelb hellgelb	» » » »
(4) $\text{NO}_2$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{NO}_2$ (4) (2) $\text{HO}_3\text{S}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{SO}_3\text{H}$ (2)	leuchtend gelb	• »
(4) $\text{Cl}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{Cl}$ (4) (2) $\text{HO}_3\text{S}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{SO}_3\text{H}$ (2)	farblos	» »
(4) $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ (4)	hellgelb	nicht phototrop; wird irreversibel braun
$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	grau perlmutter- glänzend	nicht phototrop; lichtbeständig
$\text{CHO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CHO}$	gelb	nicht phototrop; wird irreversibel dunkel
(4) $\text{H}_2\text{N}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{NH}_2$ (4) (2) $\text{HO}_3\text{S}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{SO}_3\text{H}$ (2)	gelb	nicht phototrop; wird irreversibel braun
$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (2) $\text{HO}_3\text{S}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{SO}_3\text{H}$ (2)	fast farblos, mit bräun- lichem Schein	phototrop (rotbraun)
$\text{CHO}\cdot\text{NH}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{NH}\cdot\text{CHO}$ (2) $\text{HO}_3\text{S}$ > $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$ < $\text{SO}_3\text{H}$ (2)	fast farblos, mit bräun- lichem Schein	phototrop (rotbraun)

Sehr eigentümlich ist, daß die Fähigkeit zu phototroper Reaktion wieder erlischt, wenn die aliphatischen Acyle durch aromatische Reste, Benzoyl, Nitro-benzoyl und Amino-benzoyl, ersetzt werden,

	Farbe	Verhalten gegen Lichtstrahlen von $\lambda$ 490—271 $\mu\mu$
$\left[ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH} \right. \begin{matrix} (4) \\ (2) \text{HO}_3\text{S} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \left. \right]_2$	hellgelb mit grünlichem Schein	nicht phototrop
$\left[ \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH} \right. \begin{matrix} (4) \\ (2) \text{HO}_3\text{S} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \left. \right]_2$	gelblich	» »
$\left[ \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH} \right. \begin{matrix} (4) \\ (2) \text{HO}_3\text{S} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \left. \right]_2$	grauweiß	» » wird irreversibel braun

daß diese wieder auftritt in dem Diacetyl- und dem Diformyl-Derivat der zuletzt genannten amino-benzoylierten Säure,

	Farbe	Verhalten gegen Lichtstrahlen von $\lambda$ 490—271 $\mu\mu$
$\left[ \text{CH}_3 \cdot \overset{(4)}{\text{CO}} \cdot \overset{(4)}{\text{NH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{CO}} \cdot \underset{(2)}{\text{HO}_2\text{S}} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \right]_2$	citronengelb	phototrop (blaugrün)
$\left[ \overset{(4)}{\text{CHO}} \cdot \overset{(4)}{\text{NH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{CO}} \cdot \underset{(2)}{\text{HO}_2\text{S}} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \right]_2$	grauweiß	phototrop (bräunlich)

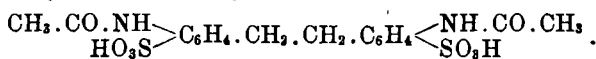
daß sie nochmals verschwindet in der Diamino-dibenzoyl-diamino-dibenzoyl-diamino-stilbendisulfosäure, um letzten Endes wieder in deren Diacetylderivat aufzutauchen.

	Farbe	Verhalten gegen Licht- strahlen von $\lambda$ 490–271 $\mu\mu$
$\left[ \overset{(4)}{\text{NH}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \overset{(4)}{\text{NH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \overset{(4)}{\text{NH}} \underset{(2)}{\text{HO}_3\text{S}} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \right]_2$	bräunlich	nicht phototrop; wird irreversibel dunkler
$\left[ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \underset{\text{HO}_3\text{S}}{} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \right]_2$	bräunlich	phototrop (olivgrün)

Hiernach müssen zur Entfaltung phototroper Eigenschaften ganz bestimmte strukturelle<sup>1)</sup> Voraussetzungen gegeben sein; in erster Linie natürlich die Stilbengruppe mit ihrer Doppelbindung. Ist letztere, etwa durch Addition von Wasserstoff verschwunden, so entstehen nicht phototrope Verbindungen, z. B. aus der stark photo-

<sup>1)</sup> Da nicht nur die Konstitution, sondern auch jede Lichtreaktion in naher Beziehung zur Lichtabsorption steht, muß natürlich auch die letztere ausschlaggebend sein für das Auftreten oder Fehlen einer Phototropie-Erscheinung. Wenn also die Absorption eines Stilbenderivates in dem Gebiete  $\lambda 490-271 \mu\mu$  nicht günstig für die Entfaltung phototroper Eigenschaften ist, so könnte derselbe Stoff sehr wohl in einem anderen Spektralgebiete phototrop erregt werden. Wir können auf diese Verhältnisse hier nicht eingehen, da die Absorptionen der festen Stilbenderivate noch nicht bekannt sind, und da wir diese Stoffe bisher nur in diesem einen Spektralgebiete untersucht haben.

tropen Diacetyl-diamino-stilben-disulfosäure die farblose, nicht phototrope Diacetyldiamino-dibenzyl-disulfosäure



Außer dem Stilbenrest müssen weiter vorhanden sein die Sulfosäuregruppe und der Acetyl- oder Formyl-aminorest.

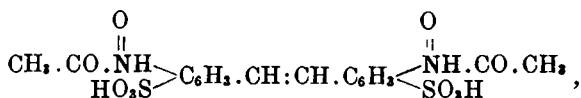
Gilt die oben erwähnte »Oxydations-Reduktions-Hypothese«, so könnte der Sauerstoff bei der phototropen Erregung entweder an die Äthylengruppe oder an den Acylaminorest gebunden werden. Im ersten Falle müßte das Photoprodukt ein Peroxyd,  $\text{Ar} \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{Ar}$ , oder



ein Äthylenoxydderivat,  $\text{Ar} \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{Ar}$ , sein, das dann zu einem



Desoxybenzoin,  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$ , isomerisiert werden könnte. Bei dem leichten Zerfall des Photoproduktes käme wohl nur die Peroxydformel in Frage. Erfolgt hingegen die Sauerstoffaufnahme am Acylaminorest, so könnte z. B. die Diacetyldiamino-stilben-disulfosäure in ein nur im Licht beständiges »Aminoxyd«<sup>1)</sup>,



verwandelt werden, das ein entferntes Seitenstück wäre zu den Aminoxyden, die von Bamberger<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern, von Wernick und Wolffenstein<sup>3)</sup>, von Dunstan und Goulding<sup>4)</sup>, von Schmidlin und v. Escher<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd oder Sulfomonopersäure auf tertiäre Amine erhalten worden sind. Der Unterschied zwischen unseren und den zuletzt zitierten Verbindungen beruht nur auf einem sehr verschiedenen Grad ihrer Beständigkeit.

Da nun auch die nicht acylierten Stilbenderivate mit freier Aminogruppe leicht durch Licht verändert werden, und da dieser Vorgang nicht reversibel ist, so darf man annehmen, daß hier dunkel-farbige Oxydationsprodukte (Azokörper?) von größerer Beständigkeit gebildet werden.

<sup>1)</sup> Man kann natürlich auch ein isomeres Hydroxylamin-Derivat mit der Gruppe  $-\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  formulieren.

<sup>2)</sup> Bamberger u. Tschirner, B. 32, 342, 1882 [1899]; Bamberger u. Rudolf, B. 39, 4285 [1906]; 41, 3290 [1908].

<sup>3)</sup> B. 31, 1559 [1898]. <sup>4)</sup> Soc. 75, 1005 [1899]. <sup>5)</sup> B. 45, 896 [1912].

Inwieweit unsere Ansichten, die zunächst nur als Arbeitshypothesen gelten sollen, eine Klärung der bisher theoretisch dunklen Phototropieerscheinungen herbeiführen werden, muß durch weitere Untersuchungen auf möglichst breiter Basis dargetan werden. Nur soviel soll hier noch betont werden, daß die phototropen Zustandsänderungen der Stilbenderivate grundsätzlich verschieden sind von denen der Hydrazone, Fulgide usw. Die Stilbenderivate nehmen also eine Sonderstellung unter den phototropen Stoffen ein.

Hrn. Kurt Thormann sagen wir für seine bei einem Teile der Arbeit geleistete Hilfe unseren besten Dank.

Leipzig, Chem. Universitätslaboratorium.

Leverkusen a. Rh. und Breslau.

### 151. A. Sieverts und H. Oehme: Die Dampfdrucke flüssiger Zinn-amalgame mit niedrigen Quecksilbergehalten.

[Mitteilung aus d. Laboratorium f. angewandte Chemie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1913.)

Für die Lösungen der Gase in festen und flüssigen Metallen gilt im allgemeinen die Regel, daß bei gegebener Temperatur die gelöste Menge  $m$  der Quadratwurzel aus dem Gasdruck  $p$  proportional ist ( $m = \kappa p^{1/2}$ ). Die Beziehung läßt sich für die zweiatomigen Gase ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) unter der Voraussetzung ableiten, daß jedes Gasmolekül beim Übergang in die Lösung in zwei Teile, d. h. in die Atome zerfällt. Bei einatomigen Gasen ist ein solcher Zerfall nicht denkbar. Für sie darf also auch die Quadratwurzel-Beziehung nicht gelten, die ja eine Spaltung der Gasmoleküle voraussetzt. Vielmehr läßt sich auf Grund des Verteilungssatzes vorher sagen, daß die gelöste Menge  $m$  der  $n$ -ten Potenz des Gasdrucks proportional sein muß ( $m = \kappa p^n$ ), wenn  $n$  die Anzahl der Atome in jedem gelösten Molekül bedeutet. Sind auch die gelösten Moleküle einatomig, so wird  $n=1$  und  $m = \kappa p$ , d. h. es gilt das Henrysche Gesetz. In allen anderen Fällen muß  $n$  größer als eins sein<sup>1)</sup>.

Um diese Verhältnisse experimentell zu prüfen, haben Sieverts und Bergner<sup>2)</sup> vor kurzem versucht, die Löslichkeit der einato-

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Sieverts, Z. El. Ch. **16**, 707 [1910].

<sup>2)</sup> Bei teilweiser Assoziation ergeben sich weniger einfache Formeln, die sich aus den Gleichgewichtsbedingungen in der Lösung ableiten lassen.

<sup>3)</sup> B. **45**, 2576 [1912].