

Mitteilungen aus dem Institute für Radium- forschung.

XX.

Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf *o*-, *m*- und *p*-Nitro- benzaldehyd sowie auf Benzaldehyd selbst

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Ciamician und Silber haben gezeigt, daß *o*-Nitrobenzaldehyd im Lichte die eigentümliche Umwandlung in die *o*-Nitrosobenzoessäure erfährt.¹ Ich selbst konnte zeigen, daß auch unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung sowohl in alkoholischer als auch in benzolischer Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd Säurebildung eintritt, allerdings nur in so geringem Betrage, daß erst nach vielen Tagen eine Einwirkung überhaupt wahrnehmbar ist.²

Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich ähnliche Lösungen im ultravioletten Licht einer Quarzglas-Quecksilberlampe verhielten.

Da sich gelegentlich dieser Versuche zunächst mit alkoholischen Lösungen von Orthonitrobenzaldehyd herausstellte, daß im ultravioletten Lichte die Säurebildung aus dem Aldehyde mit bequem meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, konnte diese Reaktion dazu benützt werden, um eine Reihe von Fragen zu

¹ Acc. Linc., *11*, II, 145.

² A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 4. Diese Sitzungsber. (1912), im Drucke.

beantworten: so die Frage über den Einfluß der Konzentration des Aldehyds auf die Reaktionsgeschwindigkeit, ferner über den Einfluß des Mediums, des Abstandes der Lichtquelle und der Bestrahlungsdauer. Auch lag die Frage nahe, welche Rolle die Nitrogruppe überhaupt sowie ihre Stellung im Molekül spielt. Es wurden daher auch noch Benzaldehyd selbst, und zwar in reinem Zustand und in Lösung, ferner Metanitrobenzaldehyd und Paranitrobenzaldehyd in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

Versuchsordnung.

Es wurde eine Quarzglas-Quecksilberlampe von R. Fuess (Steglitz-Berlin) verwendet.¹ Gearbeitet wurde durchwegs mit einer Netzspannung von 220 Volt und einem vorgeschalteten Widerstande von 52 Ohm. Dabei betrug die Stromstärke etwa 2·5 Ampere, die Elektrodenspannung in der Lampe daher zirka 90 Volt.

In einem Abstände von meist 8 *cm* auf gleicher Höhe mit der in horizontaler Lage brennenden Lampe wurden 40 *mm* hohe, 30 *mm* weite Tiegel² aus 1 *mm* dickem Quarzglas aufgestellt, die mit je 10 *cm*³ der zu bestrahlenden Lösung gefüllt und mit Quarzdeckeln bedeckt waren. Daneben wurden meist noch zum Vergleiche Versuche in einem etwa gleich großen, farblosen Glasfläschchen von zirka 2 *mm* Wandstärke ausgeführt. Die Bestrahlungsdauer betrug meist 10 bis 15 Minuten. Die nach dieser Zeit entstandene Säure wurde durch Titration mit einer (bei 18° C.) 0·0803 normalen alkoholischen Natronlauge (bereitet aus Natrium) ermittelt, dann wurde abermals durch 10 bis 15 Minuten bestrahlt, wieder titriert und so fort.

In den nachstehenden Tabellen sind unter »*cm*³« die bei diesen Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter obiger Lauge angeführt, *Ta*, beziehungsweise *Te* bedeuten die Temperaturen

¹ Vgl. über deren Charakteristik: Ann. d. Physik, 20, 563 (1906).

² Der Lampenabstand wurde von der Lampenmitte bis zur Tiegelmitte gerechnet.

der Lösungen vor und nach der betreffenden Bestrahlungszeit, z gibt die letztere in Minuten an, a den Lampenabstand in Zentimeter. Die Buchstaben r, m, l zeigen an, ob das betreffende Gefäß rechts, in der Mitte oder links stand.

I. Versuche mit Nitrobenzaldehyden.

1. Einfluß der Konzentration.

Tabelle I.

0·1 normale Ortho-Nitrobenzaldehydlösung in absolutem Alkohol ($d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0\cdot78513$), Bestrahlungsdauer je 10 Minuten, Lampenabstand 8 *cm*. Die *o*-Nitrobenzaldehydlösungen waren vor der Bestrahlung nicht neutralisiert worden, dazu wären für je 10 *cm*³ 0·11 *cm*³ Lauge erforderlich gewesen.

Vers.-Nr.	T_e		Glas ¹ <i>cm</i> ³	Quarz <i>cm</i> ³	Anmerkung
	Glas	Quarz			
1	(T_a 19° 35°)	(T_a 19° 36°)	0·44	0·66	
2	34·7°	36·7°	0·35	0·47	
3	36·7°		—	0·45	Zwischen Nr. 3 und 4 standen die Versuchslösungen in den gleichen bedeckten Gefäßen 2 Stunden lang im zerstreuten Tageslichte. Zur Neutralisierung wurden nach dieser Zeit je 0·03 <i>cm</i> ³ verbraucht.
4			0·21 <i>l</i>	0·27 <i>r</i>	
5			0·25 <i>l</i>	0·30 <i>r</i>	
6			0·30 <i>l</i>	0·34 <i>r</i>	
7			0·23 <i>l</i>	0·29 <i>r</i>	
8			0·20 <i>r</i>	0·21 <i>l</i>	
9			0·22 <i>r</i>	0·22 <i>l</i>	
10			0·24 <i>r</i>	0·26 <i>l</i>	
11			0·26 <i>l</i>	0·26 <i>r</i>	

¹ Das benützte Glasfläschchen zeigte nach längerem Gebrauche bei wiederholten Versuchen schließlich deutliche Bräunung, so daß es, um einwandfreie Resultate zu erhalten, mit einem zweiten, ungefähr gleich großen Fläschchen vertauscht werden mußte. Franz Fischer erwähnt Violettfärbung manganhaltiger Gläser im ultravioletten Lichte (Ber. der Deutschen chem. Ges., 38, 946 [1905]).

Tabelle II.

Alkoholische Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd. Bestrahlungsdauer je 10 Minuten.

Vers.-Nr.	<i>a</i>	Quarzgefäße		Glasgefäß	Anmerkung
		Normalität der Lösungen		Normalität der Lösung	
		1·0 <i>cm</i> ³	0·25 <i>cm</i> ³	1·0 <i>cm</i> ³	
1	8	0·86 <i>r</i>	0·62 <i>m</i>	0·50 <i>l</i>	
2	8	0·59 <i>r</i>	0·55 <i>m</i>	0·40 <i>l</i>	
3	8	0·55 <i>m</i>	0·35 <i>r</i>	0·40 <i>l</i>	
4	8	0·45 <i>m</i>	0·32 <i>l</i>	0·32 <i>r</i>	
5	12	0·33 <i>m</i>	0·21 <i>l</i>	0·22 <i>r</i>	$T_a = 32^\circ, T_e = 37\cdot2^\circ$
6	8	0·45 <i>m</i>	0·33 <i>l</i>	0·35 <i>r</i>	
—	—	0·13	0·07	0·14	2 Stunden im zerstreuten Tageslichte
7	8	0·34 <i>m</i>	0·24 <i>l</i>	0·24 <i>r</i>	$T_a = 18\cdot8^\circ, T_e = 32^\circ$
8	8	0·33 <i>m</i>	0·22 <i>l</i>	0·30 <i>l</i>	$T_a = 24\cdot6^\circ, T_e = 35\cdot6^\circ$

Wie man sieht, ist der Einfluß der Konzentration sehr gering. Bei Tabelle II betrug der Gesamtverbrauch bei der ursprünglich normalen Lösung $3\cdot90\text{ cm}^3$, bei der ursprünglich $0\cdot25$ normalen Lösung $2\cdot84\text{ cm}^3$ — im Glasgefäß bei der normalen Lösung $2\cdot73\text{ cm}^3$. Trotzdem also die Konzentration vierfacht wurde, ist der Umsatz nur um etwa ein Drittel größer. Daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reihe von Reaktionen im ultravioletten Lichte weit langsamer als die Konzentration zunimmt, konnte bereits Ross¹ zeigen und ich habe ähnliche Verhältnisse auch bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Jodide gefunden.² Ich habe dort auch die von einigen Forschern ausgesprochene Vermutung erörtert, die Abweichung von der Proportionalität sei darauf zurückzuführen, daß der gemessene Umsatz — die in Freiheit

¹ Journal Americ. Chemical Society, 28, 786.

² Diese Sitzungsber., Bd. 120, Abt. II a, 1373 (1911).

gesetzte Jodmenge — nur zum Teil direkt, zum Teil aber indirekt — über primär gebildetes Wasserstoffsperoxyd — zustande komme. Ich gelangte indessen dort zu dem Resultate, daß diese Erklärung für die beobachtete Abweichung sehr unwahrscheinlich ist. Im vorliegenden Fall ist nun eine sekundäre Reaktion, d. h. eine Einwirkung von im ultravioletten Licht aus dem Lösungsmittel entstandenen Reaktionsprodukten ausgeschlossen, da ultraviolettes Licht unter den Versuchsbedingungen nicht merklich auf Äthylalkohol wirkt.

Die ganz gleiche Abweichung zeigt sich auch in Benzollösungen, wo ebenfalls eine Nebenreaktion ausgeschlossen ist. Denn Daniel Berthelot und Henry Gaudechon¹ konnten zeigen, daß Benzol im ultravioletten Lichte überhaupt nicht verändert wird, und auch ich konnte unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen keinerlei Einwirkung des ultravioletten Lichtes konstatieren.

Da sich also hier, wo obige Erklärung gänzlich ausgeschlossen ist, die erwähnte Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration sogar noch stärker bemerkbar macht als bei der Einwirkung von Radiumstrahlen auf Jodide, kann wohl auch für diesen Fall diese Erklärung nicht zutreffen, wodurch meine dort gemachten Bemerkungen bestätigt erscheinen.

Aus den Tabellen I und II ersieht man, daß der Umsatz anfangs rascher, später langsamer abnimmt.² Auf die Verminderung der Konzentration des Ortho-Nitrobenzaldehyds durch den Umsatz sowie durch den Zusatz der alkoholischen Lauge konnte diese Abnahme mit Rücksicht auf den eben besprochenen geringen Einfluß der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit jedenfalls nicht zurückgeführt werden, wohl aber vielleicht darauf, daß sich bei der Bestrahlung ein Niederschlag bildet und die Lösungen sich trüben.

¹ Comptes rend., 152, 376 (1911).

² Bei Tabelle I, Nr. 1, sind je 0.11 cm^3 — die zur Neutralisierung der ursprünglichen Lösungen nötig gewesen wären — abzuziehen, so daß der Verbrauch nach den ersten 10 Minuten Bestrahlung sich auf 0.33 , beziehungsweise 0.55 cm^3 reduziert.

Dadurch mochten die wirksamen Strahlen teilweise abgehalten werden. Übrigens tritt bei der Bestrahlung in allen Fällen auch Grünfärbung ein.

Um nun obige Annahme zu prüfen, wurden die am Schlusse der Tabelle II erhaltenen Lösungen filtriert und dann abermals in den gleichen, vorher sorgfältig gereinigten Gefäßen bestrahlt. Das Resultat dieser neuen Versuchsreihe ist in der Tabelle III zusammengestellt.

Die eben erwähnten abfiltrierten Niederschläge wurden mit wenig Benzol gewaschen und bei 100° getrocknet. Von den ursprünglich je 10 cm^3 normaler Lösung wurden bei dem Versuch im Quarztiegel 0·060 g, bei dem im Glasfläschchen 0·050 g Rückstand erhalten, während der Versuch mit der 0·25 normalen Lösung im Quarzgefäß 0·048 g ergab. Den insgesamt 4·03, 2·87 und 1·91 cm^3 0·0303 normaler Natronlauge, die verbraucht wurden, entsprechen 0·056, 0·040 und 0·041 g nitrosobenzoesaures Natrium.

Die Niederschläge lösten sich in kochendem Alkohol mit grüner Farbe.

Tabelle III.

Die filtrierten Lösungen der Tabelle II werden bestrahlt. Lampenabstand 8 cm.

Vers.-Nr.	z	Quarzgefäße		Glasgefäß	Anmerkung
		Normalität (zirka)		Normalität (z.)	
		cm^3	cm^3	cm^3	
1	10	0·78 m	0·48 l	0·45 r	
2	10·8	0·68 m	0·55 l	0·50 r	
3	10	0·52 m	0·37 l	0·06 r	
	300	0·3	—	—	Rotgelbes Glasgefäß Im zerstreuten Tageslichte
4	60	3·28 m	2·19 l	2·78 r ¹	Ta = 21°, Te = 55°
5	10	0·35 m	0·21 l	0·38 r ¹	Te = 38°

¹ Wieder im farblosen Glasgefäße.

Die oben geäußerte Vermutung, daß die auftretende Trübung die Abnahme der Einwirkung bedinge, wird somit durch die Tabelle III bestätigt. In der Tat erhält man bei Nr. 1 dieser Tabelle ungefähr den gleichen Umsatz wie bei Nr. 1 der Tabelle II. Aus dem Vergleiche der Versuche Nr. 3 und 4 erkennt man, daß der Umsatz wenigstens in erster Annäherung der Bestrahlungsdauer proportional ist. Denn bei Nr. 4 ist in 60 Minuten der Umsatz ungefähr sechsmal größer als bei Nr. 3 in 10 Minuten.

Der Einfluß der Versuchstemperatur ist dagegen nur sehr gering, was mit der bekannten Tatsache, daß photochemische Reaktionen nur einen kleinen Temperaturkoeffizienten haben, übereinstimmt, ebenso mit der Beobachtung von W. H. Ross,¹ der bei seinen Versuchen mit ultraviolettem Lichte bei 15° und 30° die gleichen Resultate wie bei 18° erhielt.

Der Unterschied zwischen dem Umsatz im Quarz- und dem im Glasgefäß ist zwar verhältnismäßig gering, immerhin aber ist unter sonst gleichen Bedingungen die Säurebildung im ersteren stets größer als im letzteren. Daß aber vom sichtbaren Lichte jedenfalls nur der brechbarere Teil wirksam ist, beweist der Versuch Nr. 3 der Tabelle III, wo das farblose Glasfläschchen durch ein rotgelbes ersetzt und damit die Reaktion verhindert wurde; denn der Alkaliverbrauch ging von 0·50 auf 0·06 *cm*³ zurück, welcher letzterer Verbrauch vielleicht noch zum Teil auf Oxydation der Aldehydlösung durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist.

2. Einfluß des Mediums.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, wie man aus nachstehender Tabelle IV sieht, wenigstens anfangs in benzolischer Lösung größer als in alkoholischer. Im weiteren Verlaufe wird sie in beiden Medien angenähert gleich groß. Dies dürfte zum Teil darin seinen Grund haben, daß schon durch Zusatz der alkoholischen Lauge zur Benzollösung in letzterer Trübung eintritt.

¹ L. c.

Tabelle IV.

Bestrahlungsdauer je 15 Minuten; 0·25 normale Lösungen von Ortho-Nitrobenzaldehyd, die vorher mit alkoholischer Lauge neutralisiert wurden.

Vers.-Nr.	<i>a</i>	Quarzgefäße		Glasgefäß	Anmerkung
		benzoli- sche ¹ Lösung <i>cm</i> ³	alkoho- liche Lösung <i>cm</i> ³	alkoholische Lösung <i>cm</i> ³	
1	8	1·04 <i>r</i>	0·48 <i>m</i>	0·22 <i>l</i>	<i>Ta</i> = 20°, <i>Te</i> = 42°
2	8	0·78 <i>r</i>	0·53 <i>m</i>	0·25 <i>l</i>	<i>Ta</i> = 29°, <i>Te</i> = 46·5°
3	8	0·52 <i>m</i>	0·53 <i>r</i>	0·32 <i>l</i>	<i>Ta</i> = 29°, <i>Te</i> = 47°
4	12	0·28 <i>m</i>	0·25 <i>r</i>	0·15 <i>l</i>	<i>Ta</i> = 32°, <i>Te</i> = 38°
5	8	0·45 <i>m</i>	0·40 <i>r</i>	0·26 <i>l</i>	
6	8		0·40 <i>r</i>	0·26 <i>l</i>	Je 1 <i>cm</i> ³ Wasser zu den alkoholischen Lösungen gegeben.

Zusatz von etwa 10% Wasser zu den alkoholischen Lösungen hat hier gar keinen Einfluß, während bei anderen Reaktionen bekanntlich eine solche Änderung des Mediums eine außerordentlich starke Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Tabelle V.

0·03 normale Ortho-Nitrobenzaldehydlösung in Benzol, die vorher neutralisiert wurde. Bestrahlungsdauer je 15 Minuten.

Vers.-Nr.	<i>a</i>	Quarzgefäße		Glasgefäß
		reines Benzol <i>cm</i> ³	o-Nitrobenzaldehyd <i>cm</i> ³	<i>cm</i> ³
1	8	—	0·75	0·50
2	8	0·01	0·58	0·45
3	12		0·25	0·22
4	8		0·39	0·34

¹ Das hier verwendete Benzol wurde über Natrium destilliert. Sein spezifisches Gewicht bei 25° war $= \frac{d_{25^\circ}}{4^\circ} = 0\cdot87353$.

Auch in benzolischer Lösung zeigt sich demnach, wie schon früher erwähnt, daß der Umsatz wohl mit steigender Konzentration etwas zunimmt, aber weit weniger als diese, denn wenn letztere auf das Achtfache steigt, nimmt der Umsatz, wie ein Vergleich der Tabellen IV und V lehrt, nur um etwa ein Drittel zu. Auch in benzolischer Lösung ist ferner der Umsatz im Quarzgefäß durchaus größer als im Glasgefäße.

3. Einfluß des Lampenabstandes.

Nachstehende Zusammenstellung aus den früher angeführten Tabellen läßt die Abnahme der Wirkung bei Vergrößerung des Lampenabstandes erkennen.

Tabelle VI.

Tabellen- u. Vers.-Nr.	Gefäß	Lampenabstand 8 cm			Lampen- abstand 12 cm	Lösungsmittel und Normalität	Verhältnis
		vorher	nachher	Mittel			
		cm ³	cm ³	cm ³			
II, 4, 5, 6	Quarz	0·45	0·45	0·45	0·33	Alkohol 1·0	0·73
		0·32	0·33	0·33	0·21	» 0·25	0·63
	Glas	0·37	0·35	0·36	0·22	» 1·0	0·61
IV, 3, 4, 5	Quarz	0·52	0·45	0·49	0·28	Benzol 0·25	0·57
		0·53	0·40	0·47	0·25	Alkohol 0·25	0·53
	Glas	0·32	0·26	0·29	0·15	» 0·25	0·52
V, 2, 3, 4	Quarz	0·58	0·39	0·49	0·25	Benzol 0·03	0·51
	Glas	0·45	0·34	0·40	0·22	» 0·03	0·55

Die Wirkung in 12 cm Abstand ist daher etwas mehr als halb so groß wie die in 8 cm Abstand, während nach der Annahme, daß die Wirkung mit dem Quadrat des Lampenabstandes abnimmt, bei 12 cm Abstand 0·44 des bei 8 cm Abstand beobachteten Umsatzes zu erwarten wäre. Indessen ist nach der Versuchsanordnung eine genaue Übereinstimmung gar nicht zu erwarten.

4. Versuche über die Absorption der wirksamen Strahlen beim Durchgange durch die Lösungen.

Um zu sehen, in welchem Maße die wirksamen Strahlen beim Durchgange durch die Lösungen absorbiert werden, wurden einige Versuche mit einem größeren mit 15 cm^3 und einem kleineren mit 10 cm^3 0·025 normaler Lösung von Ortho-Nitrobenzaldehyd gefüllten Quarztiegel¹ ausgeführt, die hintereinander aufgestellt waren. In den nachstehenden Tabellen ist durch die Buchstaben *v* und *h* angegeben, ob der betreffende Tiegel vorn oder hinten stand.

Tabelle VII.

0·025 normale Ortho-Nitrobenzaldehydlösungen in Alkohol werden je 15 Minuten lang bestrahlt. Die Lösungen werden vorher nicht neutralisiert, dazu wären pro 10 cm^3 $0·05\text{ cm}^3$ nötig.

Vers.-Nr.	Quarzgefäße				Glasgefäß	
	großer Tiegel		kleiner Tiegel		cm^3	<i>a</i>
	cm^3	<i>a</i>	cm^3	<i>a</i>		
1	0·38	8	0·28	8	0·20	8
2	0·30	8	0·22	8	0·15	8
3	0·17	12	0·11	12	0·08	12
4	0·24 <i>v</i>	8	0·03 <i>h</i>	12		
5	0·11 <i>h</i>	12	0·12 <i>v</i>	8		
6	0·18 <i>v</i>	8			0·02 <i>h</i>	12

Es muß also in der Tat in den Lösungen eine sehr beträchtliche Absorption der wirksamen Strahlen stattfinden. So sinkt z. B., wenn der große Tiegel voransteht, der Umsatz im kleinen auf $0·03\text{ cm}^3$ gegenüber $0·11\text{ cm}^3$ im gleichen Lampenabstand, aber ohne vorgestellten Tiegel.

Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man nicht gleich konzentrierte Lösungen, sondern solche, deren Konzentrationen im Verhältnisse von 1:10 verschieden sind, verwendet, wie dies die nachstehende Tabelle erkennen läßt. Zum Unterschiede von

¹ Die Wandstärke war bei beiden Tiegeln gleich (1 mm).

den Versuchen der Tabelle VII wurden hier gleich große Tiegel verwendet, wovon jeder mit 10 cm^3 der betreffenden Ortho-Nitrobenzaldehydlösung gefüllt war.

Tabelle VIII.

0·25 und 0·025 normale, neutralisierte Lösungen von Ortho-Nitrobenzaldehyd in Alkohol werden je 15 Minuten lang bestrahlt. Zur Neutralisierung von 10 cm^3 der 0·25 normalen Lösung werden $0·25\text{ cm}^3$ verbraucht. Beide Lösungen befinden sich in Quarztiegeln.

Versuchs-Nr.	0·25 normale Lösung		0·025 normale Lösung	
	cm^3	<i>a</i>	cm^3	<i>a</i>
1	0·40	8	0·21	8
2	0·21	12	0·07	12
3	0·11 <i>h</i>	12	0·11 <i>v</i>	8
4	0·40 <i>v</i>	8	0·08 <i>h</i>	12
5	0·21	12	0·16	12

Die Abnahme tritt wenigstens bei der konzentrierteren Lösung auch hier deutlich hervor, bei der verdünnteren werden anfangs auffallend niedrige (Nr. 2, 3) Werte erhalten und es tritt erst bei den beiden letzten Bestimmungen (Nr. 4, 5) auch hier die abschwächende Wirkung deutlich hervor. Daß das Voranstellen der konzentrierteren Lösung eine relativ stärkere Wirkung ausüben würde als das der verdünnteren, wie man dies vielleicht erwarten konnte, läßt sich, zumal bei dem sehr geringen Gesamtumsatz und der damit bedingten Unsicherheit dieser Zahlen, nicht ersehen.¹

5. Einfluß der Stellung der Nitrogruppe im Moleküle.

Franz Sachs und Siegfried Hilpert² haben als Regel aufgestellt, daß alle aromatischen Verbindungen, welche in Ortho-

¹ Die Hauptabsorption dürfte durch die Flüssigkeit, nicht durch die 1 mm dicken Wände des vorgestellten Quarztiegels erfolgen. Denn der Umsatz war im Glasgefäße, dessen Wandstärke 2 mm betrug, nicht viel geringer als im Quarzgefäße. Es wurde also durch Ersatz von Quarz durch Glas und ein Mehr von 1 mm Glas nicht allzu viel von den wirksamen Strahlen absorbiert.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 37, 3425 (1904).

stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitrogruppe enthalten, lichtempfindlich sind. Es war demnach im voraus eine größere Einwirkung auf Meta- und Para-Nitrobenzaldehyd nicht zu erwarten. Dennoch stellte ich auch mit den beiden zuletzt genannten Verbindungen analoge Versuche wie mit dem Ortho-Nitrobenzaldehyd an, um zu sehen, ob unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen, also im ultravioletten Lichte, sich überhaupt keinerlei Einwirkung bei der Meta- und Para-Verbindung konstatieren ließ. Das Resultat dieser Untersuchung gibt die nachstehende Zusammenstellung.

Tabelle IX.

Je 0·25 normale, neutrale Lösungen von *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd in Benzol werden in Quarztiegeln bei 8 *cm* Lampenabstand bestrahlt.

Vers.-Nr.	<i>z</i>	Ortho-Nitrobenzaldehyd <i>cm</i> ³	Meta-Nitrobenzaldehyd <i>cm</i> ³	Para-Nitrobenzaldehyd <i>cm</i> ³
1	15	1·00	0·01	0·01
2	60	2·05	0·03	0·03

Es läßt sich also weder bei der Meta- noch bei der Para-Verbindung eine die Versuchsfehler übersteigende Säurebildung erkennen.

Die nachstehende Tabelle gibt einen in etwas anderer Weise mit den drei Aldehyden angestellten Vergleichsversuch. Die unten angeführten Gewichtsmengen wurden in je 3 *cm*³ Benzol gelöst und 2 Stunden lang bei 8 *cm* Lampenabstand bestrahlt, und zwar stets in Quarztiegeln.

Tabelle X.

	Nitrobenzaldehyd		
	Ortho-	Meta-	Para-
Ursprüngliches Gewicht.....	0·2895 <i>g</i>	0·2936 <i>g</i>	0·3281 <i>g</i>
Gewichtsverlust.....	0·0127	0·0081	0·0037
<i>cm</i> ³ zur Neutralisation des Rückstandes	4·0	0·65	0·25
Entsprechend Nitrosobenzoesäure.....	0·0544	0·0088	0·0034

Auch hier zeigt sich weitaus die stärkste Wirkung beim Ortho-Nitrobenzaldehyd, während die bei der Meta- und Para-Verbindung beobachtete kaum in Betracht kommt.

Wenn man nicht die benzolischen Lösungen, sondern die Aldehyde selbst bestrahlte, war das Resultat folgendes:

Tabelle XI.

Die Aldehyde werden je 2 Stunden in 8 *cm* Abstand in Quarzriegeln bestrahlt. Die unter »Alkaliverbrauch« angeführten Zahlen geben die Kubikzentimeter einer 0·0897 normalen Barytlauge, die zur Neutralisierung des in neutralem Alkohol gelösten Rückstandes verbraucht wurden.

	Nitrobenzaldehyd		
	Ortho-	Meta-	Para-
Ursprüngliches Gewicht.	0·1520 <i>g</i>	0·1504 <i>g</i>	0·1563 <i>g</i>
Gewichtsverlust	0·0329	0·0017	0·0011
Alkaliverbrauch	1·65	0·1	0·1

Mit Ortho-Nitrobenzaldehyd wurde noch nachstehender Versuch ausgeführt.

0·1053 *g* wurden in Benzol gelöst und in einem 8 *cm* langen, 1 *cm* breiten Quarzschiffchen in 8 *cm* Abstand 1½ Stunden lang bestrahlt. Der Rückstand hatte ein Gewicht von 0·0516 *g*. Letzterer wurde in heißer, überschüssiger alkoholischer Lauge gelöst und der Laugenüberschuß zurücktitriert. Der Gesamtverbrauch betrug 5·05 *cm*³ 0·0803 normaler Lauge, entsprechend 0·0613 *g* Nitrosobenzoessäure. Der Laugenverbrauch ist also um 0·8 *cm*³ (zirka 20%) größer, als der zuletzt genannten Säure (4·25 *cm*³) entsprochen hätte; demnach scheint daneben wohl noch eine Säure mit niedrigerem Äquivalentgewicht entstanden zu sein. Der Farbumschlag bei der Titration war übrigens sehr unscharf.

Die sehr viel energischere Wirkung hier im Vergleiche zu den früher angeführten Versuchen erklärt sich durch die Anwendung des langgestreckten Schiffchens an Stelle der dort verwendeten Quarzriegel.

II. Versuche mit Benzaldehyd.

A. Lösungen.

Tabelle XII.

0·25 normale Benzaldehydlösungen in Benzol. Zur Neutralisierung von 10 cm^3 Lösung werden 1·36 cm^3 alkoholischer 0·0803 normaler Lauge benötigt. Bestrahlungsdauer je 15 Minuten.

Vers.-Nr.	Quarzgefäße		Glasgefäß neutralisiert cm^3	a
	neutralisiert cm^3	nicht neutralisiert cm^3		
1	0·53		0·36	8
2	0·40	2·56 (1·20) ¹	0·35	8
3	0·42	0·32	0·30	8
4	0·30	0·19	0·15	12
5	0·50	2·54 ² (1·18) ¹	0·28	8

Tabelle XIII.

0·25 normale Benzaldehydlösungen in Alkohol. Zur Neutralisierung werden je 1·25 cm^3 Lauge für 10 cm^3 Lösung verbraucht. Bestrahlungsdauer 15 Minuten.

Vers.-Nr.	a	Quarzgefäße		Glasgefäß neutralisiert cm^3
		neutralisiert cm^3	nicht neutralisiert cm^3	
1	8	0·18	1·60 (0·35) ³	0·10
2	8	0·10	0·10	0·10
3	8	0·14	1·58 ⁴ (0·33) ³	1·48 ⁴ (0·23) ³
4	8	0·17	0·12	0·11

¹ Nach Abzug der zur Neutralisation der nicht bestrahlten Lösung nötigen 1·36 cm^3 .

² Frische Lösung.

³ Nach Abzug der zur Neutralisation der nicht bestrahlten Lösung nötigen 1·25 cm^3 .

⁴ Frische Lösungen.

Tabelle XIV.

0·025 normale Benzaldehydlösungen in Benzol. Zur Neutralisierung von 10 cm^3 Lösung sind 0·16 cm^3 Lauge erforderlich.

Vers.-Nr.	a	z	Quarzgefäße		Glasgefäß neu- tralisiert cm^3	Anmerkung
			neutrali- siert cm^3	nicht neu- tralisiert cm^3		
1	8	15	0·10	0·28 (0·12) ¹	0·04	$Ta = 18^\circ$
2	8	15	0·11	0·12	0·05	
3	12	15	0·07	0·08	0·04	$Ta = 30^\circ, Te = 33^\circ$
4	8	15	0·12	0·10	0·07	
5	8	30	0·25	0·26	0·12	$Ta = 30^\circ, Te = 50^\circ$

Betrachtet man nur die Anfangswerte, welche bei vorher neutralisierten Lösungen erhalten wurden, so findet man aus einem Vergleiche der Tabelle IV einerseits, der Tabellen XII und XIII andererseits, daß sowohl in alkoholischer als auch in benzolischer 0·25normaler Lösung die Säurebildung beim *o*-Nitrobenzaldehyd wesentlich rascher erfolgt als beim Benzaldehyd. Denn für jenen findet man in Alkohol 0·48 im Quarz-, 0·22 im Glasgefäß, in Benzol dagegen 1·04 im Quarztiegel, während für Benzaldehyd in alkoholischer Lösung 0·18, beziehungsweise 0·10, in benzolischer Lösung 0·53, beziehungsweise 0·36 gefunden werden. Bei den alkoholischen Lösungen bleibt auch im weiteren Verlauf angenähert das Verhältnis 2:1 bestehen, während bei den benzolischen Lösungen des Ortho-Nitrobenzaldehyds aus dem schon besprochenen Grunde später ein starkes Absinken des Umsatzes eintritt, was bei den neutralisierten benzolischen Benzaldehydlösungen nicht beobachtet wird, da eben im letzteren Falle durch den Zusatz der nicht unbeträchtlichen, zur Neutralisierung nötigen Menge

¹ Nach Abzug der zur Neutralisierung der nicht bestrahlten Lösung erforderlichen 0·16 cm^3 .

alkoholischer Lauge zur Benzollösung bereits vom Anfang an Trübung eingetreten ist. Deshalb eignen sich zum Vergleiche die benzolischen Lösungen wohl auch weniger gut als die alkoholischen.

Die Tabellen XII und XIII zeigen ferner, daß bei Versuchen mit 0·25 normalen Benzaldehydlösungen sowohl in Benzol als auch in Alkohol die Säurebildung größer ist, wenn die Lösung nicht vorher neutralisiert wurde. Denn in Benzollösung wurden bei den Versuchen Nr. 2 und 5 der Tabelle XII, wo also nicht neutralisiert worden war, 2·56, beziehungsweise 2·54 cm^3 verbraucht, also nach Abzug der zur Neutralisierung der schon ursprünglich vorhandenen Säuremenge nötigen 1·36 cm^3 1·20, beziehungsweise 1·18 cm^3 .

Bei den Parallelversuchen der Bestrahlung bereits neutralisierter Lösungen wurden dagegen nur 0·53, beziehungsweise 0·50 cm^3 benötigt.

In alkoholischer Lösung betrug der Verbrauch bei den Versuchen Nr. 1 und 3 der Tabelle XIII in nicht neutralisierten Lösungen 1·60 und 1·58 im Quarz, 1·48 cm^3 im Glas oder nach Abzug der schon ursprünglich nötigen 1·25 cm^3 0·35, 0·33 und 0·23 cm^3 , während die vorher neutralisierten Lösungen nur 0·18, beziehungsweise 0·10 cm^3 erforderten.

Daß dieser Unterschied, wenigstens bei den Benzollösungen, hauptsächlich zurückzuführen ist auf die durch Zusatz der alkoholischen Lauge hervorgerufene Trübung, zeigen die Versuche der Tabelle XIV, wo infolge Anwendung sehr verdünnter Lösungen nur wenig Lauge zur Neutralisierung benötigt wurde, demnach kaum eine merkliche Trübung eintrat und auch tatsächlich sowohl in der neutralisierten als auch in der nicht neutralisierten Lösung der gleiche Verbrauch konstatiert werden konnte (0·10 und 0·12 cm^3).

Aber bei den Alkohollösungen könnte die Erklärung nicht die gleiche sein, denn hier tritt beim Neutralisieren keine Trübung auf. Man konnte etwa daran denken, daß die in der nicht neutralisierten Lösung ursprünglich vorhandene Säure (Benzoesäure) die Reaktion beschleunigt, was aber nicht der Fall ist, wie die nachstehend angeführte Versuchsreihe lehrt, die mit den Lösungen der Tabelle XIII angestellt wurde.

Tabelle XV.

Zirka 0·25 normale Benzaldehydlösungen in Alkohol.
Lampenabstand 8 cm.

Vers.-Nr.	z	Quarzgefäße		Glasgefäß cm ³
		cm ³	cm ³	
1	15	0·10	0·12	0·10
2	15	0·17	1·35 ¹ (0·10)	1·34 ¹ (0·09)
3	15	0·16	0·15	—
4	63	1·17	1·62	0·93
5	15	0·15	—	0·10

Eine Einwirkung der Benzoesäure ist demnach nicht zu erkennen. Daß letztere aber auch unter den Versuchsbedingungen nicht verestert wird — woran man bei dem immerhin bedeutenden Minderverbrauch in alkoholischer gegenüber benzolischer Lösung denken mochte — wurde wie folgt bewiesen.

Ein Kubikzentimeter einer zirka zehntelnormalen alkoholischen Benzoesäurelösung, der ursprünglich 1·25 cm³ der alkoholischen Lauge verbraucht hatte, wurde mit 10 cm³ neutralen, absoluten Alkohols verdünnt, in 8 cm Abstand im Quarztiegel 15 Minuten lang bestrahlt und sodann mit der gleichen Lauge zurücktitriert. Der Verbrauch betrug 1·25 cm³ wie in der ursprünglichen Lösung. Es war also jedenfalls keine Säure durch Esterbildung verschwunden, da ja schon früher gezeigt worden ist, daß aus Alkohol unter diesen Bedingungen keine merklichen Säuremengen entstehen.

Inwieweit obige Erscheinung des Minderverbrauches an Alkali bei neutralisierten Benzollösungen durch die beim Neutralisieren auftretende Trübung erklärt werden kann, darüber gibt nachstehende Tabelle Aufschluß. Die hier angeführten Versuche wurden mit schon längere Zeit aufbewahrtem Benzaldehyd ausgeführt, der zur Neutralisierung einen weit größeren

¹ Je 1 cm³ 0·1normaler Benzoesäure, entsprechend 1·25 cm³ Lauge, zugesetzt.

Säureverbrauch bedang als der früher benützte. Die hier erhaltenen absoluten Werte sind daher mit den früher ermittelten nicht vergleichbar.

Tabelle XVI.

Zirka 0·25 normale Benzaldehydlösungen in Benzol. Zur Neutralisierung für 10 cm^3 sind 4·37 cm^3 Lauge erforderlich. Alle Versuche werden in Quarztiegeln ausgeführt. Bestrahlungsdauer je 15 Minuten. Lampenabstand 8 cm .

Vers.-Nr.	Nicht neutralisiert 0·25 normal cm^3	Neutralisiert zirka 0·16 normal	
		filtrierte, schwach trübe Lösung cm^3	nicht filtrierte, stark getrübe Lösung cm^3
1	5·15 (0·78) ¹	0·40	0·26
2	5·16 ² (0·79) ¹	0·38	0·25
3	—	0·38	0·60 ³

Wie man sieht, tritt, namentlich wenn man Versuch Nr. 3 betrachtet, wo eine durch zweimaliges Filtrieren völlig klare Lösung bestrahlt wurde, durch Beseitigung der Trübung eine beträchtliche Erhöhung des Umsatzes ein, und zwar bis nahezu auf den in den nicht neutralisierten Lösungen erhaltenen Wert (0·6 gegenüber 0·8 cm^3). Die noch verbleibende Differenz könnte durch Verminderung der Konzentration und Änderung des Mediums durch Zusatz von etwa 40% Alkohol zum Benzol erklärt werden.

Indessen ist, wie bereits bemerkt, auch in den klaren alkoholischen Lösungen eine ähnliche, wenn auch schwächere Abweichung zu konstatieren, wie die folgende Tabelle gleichfalls erkennen läßt.

¹ Nach Abzug von 4·37 cm^3 zur Neutralisierung.

² Frische Lösung.

³ Zweimal filtrierte klare Lösung bestrahlt.

Tabelle XVII.

Zirka 0·25 normale alkoholische Benzaldehydlösung. Zur Neutralisierung von 10 cm^3 sind 4·30 cm^3 Lauge erforderlich. Die Versuche werden in Quarzgefäßen in 8 cm Lampenabstand je 15 Minuten lang bestrahlt.

Versuchs-Nr.	Nicht neutralisiert	Neutralisiert
	0·25 normal cm^3	0·16 normal cm^3
1	4·91 (0·61) ¹	0·30
2	0·40	0·50

Die Zahlen zeigen starke Schwankungen (0·3, 0·5 cm^3); der Unterschied zwischen dem in neutralisierten und in nicht neutralisierten Lösungen beobachteten Umsatz ist geringer (0·4 gegen 0·6), entsprechend dem Fehlen der Trübung, aber doch noch vorhanden. Zum Teil wenigstens läßt er sich durch die Verminderung der Konzentration beim Neutralisieren erklären.² Auch hier wird wieder der Umsatz in der neutralisierten klaren Benzollösung (0·6 cm^3) größer gefunden als in der neutralisierten alkoholischen Lösung (0·4 cm^3).

Um zu sehen, ob Wasserstoffionen auch in größerer Konzentration als bei den Versuchen mit Benzoesäurezusatz keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, wurde noch nachstehende Versuchsreihe ausgeführt.

Tabelle XVIII.

Zirka 0·16 normale, neutralisierte Lösungen von Benzaldehyd in Alkohol werden durch je 15 Minuten in Quarzriegeln in 8 cm Lampenabstand bestrahlt. Zur Neutralisierung des später zugesetzten Kubikzentimeters alkoholischer Salzsäure

¹ Nach Abzug der zur Neutralisierung erforderlichen 4·30 cm^3 .

² Wie aus den Tabellen XII und XIV hervorgeht, wächst allerdings auch hier die Säurebildungsgeschwindigkeit weit langsamer als die Aldehydkonzentration, denn Verzehnfachung der letzteren bedingt nur etwa Vervielfachung der ersteren.

sind $1 \cdot 52 \text{ cm}^3$ Lauge erforderlich. Die unter I angeführte Lösung war über Nacht in einem offenen Kölbchen, nachdem sie neutralisiert worden war, gestanden, nach dieser Zeit mußten noch $0 \cdot 08 \text{ cm}^3$ Lauge zur Neutralisierung zugegeben werden.

Vers.-Nr.	I	II	Anmerkung
	$4 \cdot 58 \text{ cm}^3$ Lauge zur Neutralisierung zugesetzt cm^3	$4 \cdot 05 \text{ cm}^3$ Lauge zur Neutralisierung zugesetzt, nachher $1 \text{ cm}^3 \text{ HCl} = 8 \cdot 10^{-3}$ Mole pro Liter cm^3	
1	0·20	1·88 (0·36) ¹	
2	1·91 (0·39) ¹	0·31	Bei Vers.-Nr. I, 2 wurden $8 \cdot 10^{-3}$ Mole HCl pro Liter zugesetzt
3	0·20	0·28	
4	0·20	0·30	

Es findet also tatsächlich eine Beschleunigung durch Wasserstoffionen statt, die allerdings nicht bedeutend ist und kaum die Versuchsfehler übersteigt.

Auch beim Benzaldehyd wächst der Umsatz weit langsamer als die Konzentration, wenn auch hier die Abweichung von der Proportionalität entschieden geringer ist als beim Ortho-Nitrobenzaldehyd.

Wie bei letzterem ist auch beim Benzaldehyd kein Unterschied zu erkennen, wenn die Anfangstemperatur 18 bis 19° und wenn sie 30 bis 35° ist.

B. Versuche mit reinem Benzaldehyd.

Im Anschluß an die oben angeführten Versuche mit alkoholischen und benzolischen Lösungen von Benzaldehyd wurde auch noch Benzaldehyd selbst bestrahlt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

¹ Nach Abzug der zur Neutralisierung der zugesetzten Salzsäure nötigen $1 \cdot 52 \text{ cm}^3$ Lauge.

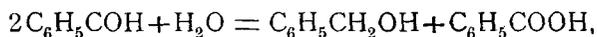
Tabelle XVI.

Je zirka $1 \text{ cm}^3 = 0.778 \text{ g}$ Benzaldehyd werden in 8 cm Lampenabstand im Quarztiegel bestrahlt. Der Benzaldehyd zeigte saure Reaktion und wurde vor der Bestrahlung nicht neutralisiert. Zur Neutralisierung der 0.788 g Benzaldehyd wären 5.20 cm^3 0.0803 normale Lauge nötig gewesen.

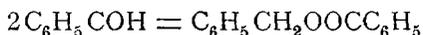
Vers.-Nr.	z	g Rückstand	Gesamtverbrauch			Ohne ursprüngl. Säure cm^3	g $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
			cm^3	g $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	= % Rückst.		
1	120	—	40.65	0.399	—	35.45	0.348
2	60	—	36.8	0.361	—	31.6	0.310
3	120	0.6486	40.0	0.393	60.6	34.8	0.342
4	195	0.5183	42.9	0.421	81.2	37.7	0.370
5	330	0.5107	—	—	—	—	—
6	390	0.5007	44.4	0.436	87.1	39.2	0.385

Wie man sieht, nimmt bei weiterer Bestrahlung das Gewicht des Rückstandes nur mehr langsam ab, dessen Acidität nur mehr langsam zu.

Der Umstand, daß schließlich — gemäß der gefundenen Acidität — 87% des Rückstandes und fast 60% der ursprünglich vorhandenen Benzaldehydmenge in Benzoesäure übergeführt sind, läßt darauf schließen, daß die Säurebildung wohl hauptsächlich durch Oxydation durch den Luftsauerstoff, beziehungsweise wohl auch durch im ultravioletten Lichte gebildetes Ozon erfolgt. Die Reaktion von Cannizzaro



beziehungsweise



kann demnach, wenn sie hier überhaupt eintritt, nur eine untergeordnete Rolle spielen; auch Polymerisation kann hier nicht in größerem Umfange stattfinden. Benzoesäure selbst

erleidet, abgesehen von einem sehr geringen Gewichtsverluste, unter diesen Versuchsbedingungen keine Veränderung. 0·3191 g Benzoesäure werden durch 4 Stunden in 8 cm Lampenabstand bestrahlt. Das Gewicht des Rückstandes beträgt 0·3166 g, entsprechend einem Gewichtsverluste von $0\cdot0025\text{ g} = 0\cdot78\%$. Für diesen Rückstand wurden $32\cdot35\text{ cm}^3$ obiger Lauge verbraucht, während für reine Benzoesäure $32\cdot28\text{ cm}^3$ berechnet werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Einwirkung des Lichtes einer Quarzglas-Quecksilberlampe bei 220 Volt Netzspannung und etwa $2\frac{1}{2}$ Ampere Stromstärke sowohl auf Ortho-Nitrobenzaldehyd als auch auf Benzaldehyd selbst in alkoholischen und benzolischen Lösungen in Quarz- und Glasgefäßen untersucht und gefunden, daß die Säurebildung in Quarzgefäßen durchwegs größer als in Glasgefäßen ist.

Es wird ferner gezeigt, daß bei beiden Aldehyden die Säurebildung in Benzollösung größer ist als in Alkohollösung, in ersterer jedoch rasch absinkt, falls man die Versuche in den mit alkoholischer Natronlauge neutralisierten Lösungen wiederholt. Dieses Absinken ist bedingt, wie nachgewiesen werden kann, durch die beim Alkoholzusatz zur Benzollösung auftretende Trübung.

Es wird der Einfluß der Konzentration untersucht und gefunden, daß bei beiden Aldehyden die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration wohl zunimmt, jedoch weit langsamer als letztere.

Die Säurebildung wird beim Orthonitrobenzaldehyd etwa doppelt so groß gefunden als die beim Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen beobachtete.

Es wird gezeigt, daß bei Vergrößerung des Lampenabstandes die Säurebildung eher langsamer abnimmt als proportional dem Quadrate der Entfernung.

Es wird gezeigt, daß in den Lösungen eine sehr beträchtliche Absorption der wirksamen Strahlen stattfindet.

Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Bestrahlung von Orthonitrobenzaldehyd wahrscheinlich noch eine Säure von niedrigerem Äquivalentgewicht als die Ortho-Nitrobenzoesäure entsteht.

Es werden Meta- und Para-Nitrobenzaldehyd sowohl in Lösung als auch in fester Form unter den gleichen Versuchsbedingungen untersucht und gefunden, daß hier im Verhältnis zur Orthoverbindung jedenfalls nur eine äußerst geringe Einwirkung und Säurebildung erfolgt.

Es wird die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auch auf Ortho-Nitrobenzaldehyd in fester Form und auf reinen Benzaldehyd untersucht und gefunden, daß bei letzterem nach $6\frac{1}{2}$ stündiger Bestrahlung in 8 cm Lampenabstand zirka 87% des Rückstandes in Benzoesäure umgewandelt sind.

Es wird gezeigt, daß diese Säurebildung hauptsächlich auf Oxydation durch den Luftsauerstoff, beziehungsweise im ultravioletten Licht etwa gebildetes Ozon zurückzuführen ist, dagegen die Säurebildung auf Kosten des Aldehydsauerstoffes gemäß der Reaktion von Cannizzaro, wenn sie überhaupt stattfindet, jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Es wird gezeigt, daß die Benzoesäure in absolut alkoholischer Lösung unter den Versuchsbedingungen nicht merklich verestert wird und auf die Oxydation des Benzaldehyds keinen beschleunigenden Einfluß ausübt, wohl aber scheinen dies Wasserstoffionen in größerer Konzentration, wenigstens in geringem Grad, imstande zu sein.

Es wird gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient bei diesen Reaktionen im Einklang mit den bei photochemischen Reaktionen überhaupt gemachten Erfahrungen sehr klein ist.