

Zur Photooxydation der Aldehydgruppe: I. Terephtalaldehyd

(II. Mitteilung über chemische Lichtwirkungen)¹

von

Hermann Suida.

Aus dem photochemischen Laboratorium der k. k. graphischen Lehr- und
Versuchsanstalt in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Das Licht ist nicht nur imstande, oxydierende Eigenschaften von Verbindungen hervorzurufen oder zu verstärken, sondern auch den Luftsauerstoff in ein energisches Oxydationsmittel umzuwandeln. Diese spezifische katalytische Wirkung des Lichtes ist frühzeitig erkannt, die Vorgänge selbst sind aber noch wenig studiert worden.

Engler und Weißberg² haben in ihrer zusammenfassenden Studie über Autoxydationsvorgänge einzelne Beobachtungen über die Förderung der Autoxydation durch Lichtenergie angeführt. K. Gebhard³ hat durch seine Anschauungen über die Verteilung der Valenzkräfte in organischen Verbindungen und ihre Beeinflussung durch Lichtstrahlen ein weites Feld für neue Untersuchungen der Teilvergänge bei chemischen und photochemischen Reaktionen eröffnet. Zuletzt haben

¹ Vgl. I. Mitt. über diesen Gegenstand. Journ. f. prakt. Chem., 84 (N. F.) 827 (1911).

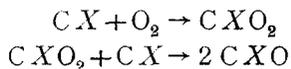
² »Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation.« Braunschweig 1904.

³ Journ. f. prakt. Chem., 84 (N. F.), 561 (1911).

Ciamician und Silber¹ Angaben über Autoxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen im Lichte gemacht.

Unzweifelhaft sind die Peroxyde als labile Zwischenglieder zwischen zwei stabilen Oxydationsstufen anzusehen.

Der eigentlichen Oxydation geht immer eine Anlagerung² von Sauerstoff voraus, wodurch der Sauerstoff eine gesteigerte Aktivität erhält; dieses Anlagerungsprodukt, das Peroxyd, kann dann unter Herbeiziehung eines zweiten unveränderten Moleküls zur nächsthöheren, stabilen Oxydationsstufe übergehen, die keinen aktiven Sauerstoff mehr enthält, wieder anlagerungsfähig sein kann, aber ein ganz neues Individuum mit oft grundverschiedenen Eigenschaften darstellt. Die Gleichungen



würden diesen Vorgang veranschaulichen. Das Peroxyd CXO_2 ist imstande, an einen geeigneten Akzeptor (im Sinne Engler's) ein Atom Sauerstoff abzugeben.

Wesentlich ist bei der Photoautoxydation, daß der zu oxydierende Körper befähigt sein muß, selbst durch Lichtzufuhr anlagerungsfähig zu werden (d. h. freie Valenz zu äußern).

Es ist anzunehmen, daß die einzelnen Glieder der Reihe wohldefinierter Substanzen vom Kohlenwasserstoff bis zur Säure je nach dem Bau ihrer charakteristischen Gruppe eine Oxydationsfähigkeit in verschiedenem Grade besitzen. Von der Aldehydgruppe ist ohneweiters eine viel raschere und leichtere Oxydierbarkeit zu erwarten. Auch der Umstand, daß Ciamician und Silber bei der Oxydation von Toluol und Xylole in Gegenwart von Wasser am Lichte Aldehyde nur in geringer Menge, oft aber gar nicht vorfinden, während reichliche Mengen Karbonsäuren und Kohlenwasserstoff vorhanden waren, läßt schließen, daß die Aldehydphase infolge ihrer raschen weiteren Oxydation sich der Beobachtung oft entzieht.

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 45, 38 (1912).

² Vgl. J. Schmidlin und R. Lang, »Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufen«. Chem. Zentralbl., 1912 (1), 1769.

Dementsprechend müßte die Peroxydbildung eine sehr rasche sein, um beobachtet werden zu können.

Einer Täuschung zu entgehen, habe ich Benzoësäure, Benzaldehyd und Toluol äquimolekular in Benzol gelöst, vor der Quarzlampe einen Tag belichtet und die Stärke der Peroxydbildung geprüft. Während Toluol und Benzaldehyd erhebliche Mengen Peroxyd (gemessen durch die Jodausscheidung aus saurer Jodkaliumlösung) erkennen ließen, war bei der Benzoësäure keines nachweisbar.

Hierbei zeigte sich aber, daß Benzaldehyd, der frisch in Benzol gelöst wurde, auch ohne vorhergehende Belichtung erheblich stärkere Peroxydbildung zeigte als Toluol, daß die Dunkelreaktion der Aldehydgruppe eine bedeutend raschere ist als die der Methylgruppe.

Hierbei läßt sich freilich nicht entscheiden, ob dies von einem erheblichen Peroxydgehalt des Benzaldehyds an sich oder von einer rascheren Oxydation beim Schütteln in Benzol mit saurer Jodkaliumlösung und Luft herrührt. Die letztere Annahme besitzt größere Wahrscheinlichkeit, indem hier der Aldehyd als Autoxydator, Jodwasserstoff als Akzeptor wirkt.

Autoxydation von Terephtalaldehyd im Lichte.

Terephtalaldehyd ist in fester Form sehr beständig und auch in Lösung hält er sich unverändert. Ich habe seine gesättigte Lösung in Benzol in Berührung mit Luft durch einen Monat im Dunkeln aufbewahrt, ohne daß eine sichtbare Veränderung eingetreten wäre. Auch fünfständiges Kochen am Rückflußkühler unter Lichtabschluß ergab keinerlei Reaktion.

Vorversuche vor der Quecksilberdampf-Quarzlampe zeigten, daß sich nach wenigen Stunden an der Lichtseite der Eprouvette eine weiße Substanz krystallinisch ausgeschieden hatte.

Eine Belichtung von 4 g Terephtalaldehyd in 50 cm^3 heißem Benzol lieferte nach 5 $\frac{1}{2}$ Stunden 1·1 g, in Benzol unlösliche, krystallinische, farblose Substanz.

Das verdampfte Benzol wurde von Zeit zu Zeit ersetzt; die Reaktionstemperatur lag bei 70°.

Ein zweiter Versuch wurde derart ausgeführt, daß drei Eprouvetten mit einer Lösung von Terephtalaldehyd in Benzol

in einem Kühlgefäß, das gegen die Lampe ein Glasfenster besaß und durch das ein Wasserstrom von 6° bis 8° zirkulierte, belichtet wurden. Hier trat die Reaktion ungefähr sechsmal so langsam ein. Die Lichtschwächung durch die dünne Glasplatte und die einige Millimeter dicke Wasserschicht kann nicht allzu erheblich die Reaktionsgeschwindigkeit verringern, wohl aber ist es die höhere Temperatur, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich vergrößert.

Die abgeschiedene Substanz wurde jeweilig abgesaugt und mit kaltem Benzol gewaschen.

Die Benzollösung gibt mit saurer Jodkaliumlösung Peroxydreaktion, nicht aber die abgeschiedene Substanz.

Hierbei zeigt sich eine gewisse Acidität der Benzollösung, die dem Anteil an gelöstem Reaktionsprodukt entspricht, der im Verhältnis zum Ausgeschiedenen aber sehr gering ist.

So verbrauchten je 10 cm^3 der abfiltrierten Lösung bei direkter Titration mit Kalilauge und Phenolphthalein (unter Schütteln), beziehungsweise nach dem zwölfstündigen Schütteln mit saurer Jodkaliumlösung $7\cdot33\text{ cm}^3\text{ }n/25\text{ KOH}$, beziehungsweise $2\cdot10\text{ cm}^3\text{ }n/25\text{ Thiosulfatlösung}$.¹

Eine zugleich ausgeführte Titration mit je 10 cm^3 unbelichteter Terephtalaldehydlösung ergab einen Verbrauch von $1\cdot02\text{ cm}^3\text{ }n/25\text{ KOH}$, beziehungsweise $0\cdot9\text{ cm}^3\text{ }n/25\text{ Thiosulfatlösung}$.

Bei einem anderen Versuche zeigte sich, daß durch fünfständiges Kochen der belichteten, abfiltrierten Lösung unter Lichtabschluß die Acidität um einen geringen Betrag zugenommen hatte, während zugleich der Peroxydgehalt eine deutliche Abnahme zeigte.

Obwohl die Titrationsen sehr genaue Resultate liefern, lassen die geringen Differenzen keinen einwandfreien Schluß zu und können nur die Richtung bezeichnen, nach der sich die Reaktion ändert.

Je 10 cm^3 einer belichteten, filtrierten Terephtalaldehydlösung in Benzol verbrauchten vor dem Kochen $2\cdot44\text{ cm}^3$

¹ Bestimmung des aktiven Sauerstoffes nach Baeyer. Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 34, 740 (1901); vgl. auch Gebhard, Zeitschr. f. angew. Chemie, 23, 820 (1910).

$\frac{n}{25}$ KOH, beziehungsweise $0\cdot85 \text{ cm}^3 \frac{n}{25}$ Thiosulfat, nach dem Kochen $2\cdot56 \text{ cm}^3 \frac{n}{25}$ KOH, beziehungsweise $0\cdot50 \text{ cm}^3 \frac{n}{25}$ Thiosulfat, während eine zugleich ausgeführte Blindprobe einen Verbrauch von $1\cdot05 \text{ cm}^3 \frac{n}{25}$ KOH, beziehungsweise $0\cdot50 \text{ cm}^3 \frac{n}{25}$ Thiosulfat ergab.

Das Peroxyd hält sich hier jedenfalls nur kurze Zeit und wird zugunsten der Säurebildung zerlegt.

Die ausgeschiedene Substanz besteht aus baumartig verzweigten Krystallaggregaten, die aber ein Gemenge von Terephtalaldehydsäure und Terephtalsäure vorstellen. Die Annahme, daß ein Kondensationsprodukt oder eine Peroxydphthalsäure¹ ausgeschieden werde, traf nicht zu.

$0\cdot2679 \text{ g}$ bei 100° getrockneter Substanz verbrauchten bei der Titration mit $\frac{n}{25}$ Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein $0\cdot1070 \text{ g}$ KOH, woraus sich für eine einbasische Säure ein Molekulargewicht von $140\cdot3$ ergibt; demgegenüber hat Terephtalaldehydsäure das Molekulargewicht $150\cdot05$, Terephtalsäure $166\cdot05$.

Die rohe Säure wurde durch Lösen in Soda, Ausschütteln mit Äther und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren konnte nicht gefunden werden. Sie zeigte so bei 195° ein schwaches Sintern, blieb weiterhin bis 300° unverändert; auch Einbringen in ein auf 250° vorgewärmtes Bad bewirkte nur ein etwas stärkeres Sintern, aber kein Schmelzen. Die Säure gibt in alkoholischer Lösung ein Phenylhydrazon, enthält also eine Carbonylgruppe, aber dieses Phenylhydrazon konnte auch nicht befriedigend gereinigt werden; es begann sich stets um 245° zu zersetzen, ergab aber mit reinem, bei 226° schmelzendem Terephtalaldehydsäurephenylhydrazon keine wesentliche Schmelzpunkterniedrigung.

Ein Teil der Rohsäuren wurde über das Kalisalz ins Silbersalz übergeführt, das ziemlich unbeständig war und mit Alkohol getrocknet wurde. Die hornartige Masse wurde pulverisiert und mit überschüssigem Jodmethyl zwei Tage im verschlossenen Gefäß digeriert; der Reaktionsmasse konnte mit

¹ Vergl. Baeyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 34, 766 (1901).

Benzol ein krystallisierter Ester entzogen werden, der aber trotz wiederholtem Umlösen aus Petroläther ganz undeutliche Schmelzpunkte zwischen 50 bis 95° zeigte, also wieder ein Gemisch war; endlich konnte durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus heißem Wasser ein Anteil in Nadeln krystallisiert erhalten werden, der einen scharfen Schmelzpunkt von 140 bis 141° zeigte und durch den Mischschmelzpunkt mit einem bei 141 bis 142° schmelzenden Präparat von Terephtalsäuredimethylester sich mit diesem als identisch erwies; auch zeigte dieser Teil keine Phenylhydrazonbildung, während der rohe Ester in methylalkoholischer Lösung ein Phenylhydrazon gab, das aber nicht rein zu erhalten war.

Bezüglich der Eigenschaften der Terephtalaldehydsäure und ihrer Derivate verweise ich auf eine kürzlich publizierte Abhandlung von R. Wegscheider und H. Suida.¹

Ich habe gefunden, daß durch mehrmaliges Verreiben eines Gemisches von Terephtalsäure und Terephtalaldehydsäure und ebenso ihrer neutralen Methylester mit käuflicher Bisulfitlauge diese Körper quantitativ getrennt werden können, welche Methode viel rascher und bequemer ausführbar ist als die früher angewandte Heißextraktion der Säuregemische mit Chloroform.²

Auf diese Weise konnte ich auch das Säuregemisch der Lichtreaktion und ebenso das aus den Silbersalzen gewonnene Estergemisch trennen.

Die Esterbisulfitverbindung und ebenso die Bisulfitverbindung der Säure wird erst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der freie Ester und die Säure krystallisieren aus der wässrigen, sauren Lösung aus. Bei dieser Behandlung des Esters wird aber ein Teil verseift und es ist nötig, durch Übersättigen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Äther den Ester zu reinigen.

¹ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIb, 7. Juni 1912.

² Diese Methode wurde von Wegscheider und Suida (l. c.) verwendet und ist auch in der kürzlich erschienenen Abhandlung von Simonis (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 45, 1588 [1912]) genannt.

Der so erhaltene Ester schmilzt bei 58 bis 60° und zeigt mit reinem Terephtalaldehydsäureester (vom Schmelzpunkt 63°) keine Erniedrigung. Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil in das Phenylhydrazon übergeführt, welches sich mit dem bei 144 bis 146° schmelzenden Terephtalaldehydsäuremethyl-esterphenylhydrazon als identisch erwies. Der Ester reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme unter Spiegelbildung.

Der in Bisulfit unlösliche Anteil des Estergemisches gibt kein Phenylhydrazon und schmilzt nach einmaligem Umlösen aus Petroläther bei 137 bis 138°; durch den Mischschmelzpunkt mit einem bei 140 bis 141° schmelzenden Präparat von reinem Terephtalsäuredimethylester konnte der Ester als mit diesem identisch erkannt werden; dieser Ester reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht.

Von den durch Bisulfit getrennten rohen Säuren lieferte die bisulfitlösliche ein bei 217 bis 219° schmelzendes Phenylhydrazon, das mit einem bei 225 bis 226° schmelzenden Präparat von reinem Terephtalaldehydsäurephenylhydrazon keine Schmelzpunkterniedrigung lieferte. Die in Bisulfit unlösliche Säure gibt kein Phenylhydrazon.

Hieraus zeigt sich, daß bei der Autoxydation des Terephtalaldehyds im Lichte ein Gemisch von Terephtalsäure und Terephtalaldehydsäure entsteht; ungefähr zwei Drittel des Gemisches bestehen aus Aldehydsäure, welche Menge auch bei der Oxydation des Terephtalaldehyds mit der berechneten Menge Kaliumbichromat erübrigt.

Diese Lichtreaktion verläuft am besten im Sonnenlichte; aber auch diffuses Tageslicht im Zimmer genügt, um schon nach wenigen Stunden die Ausscheidung der Säuren zu bewirken. Der nötige Sauerstoff wird nur durch die verhältnismäßig kleine, zirka 1 cm^2 große Flüssigkeitsoberfläche durch Diffusion zugeführt.

Alle Versuche wurden in kalibrierten Glaseprouvetten aus gleichem weißen Glase von gleicher innerer und äußerer Lichte und Wandstärke (0.7 mm) durchgeführt, so daß bei

gleichartiger Bestrahlung ein quantitativer Vergleich zulässig ist.

Die Reaktion wird so wie bei der Autoxydation des Benzaldehyds nur durch den zugeführten Sauerstoff bewirkt, wobei das Licht eine äußerst heftig beschleunigende Wirkung ausübt: sie kommt nicht durch gleichzeitige innere Reduktion und Oxydation zustande, etwa wie die von Pribram und Franke¹ beschriebene Bildung von Ameisensäure aus Formaldehyd. Beweisend hierfür ist ein Versuch, bei dem Terephtaldehyd in Benzollösung unter Durchleiten eines über reduziertes, glühendes Kupfer geführten, langsamen Kohlensäurestromes viele Stunden belichtet wurde, ohne daß eine Ausscheidung eintrat.

Ein weiterer Versuch ging dahin aus, festzustellen, ob die Reaktion bei intensiver Sauerstoffzufuhr auch im Dunkeln eine meßbare Geschwindigkeit erlange. Zu diesem Zwecke wurden drei Eprouvetten mit je 10 cm^3 Terephtaldehydlösung, von denen eine mit Stanniol umwickelt und so vor Lichtzufuhr vollständig geschützt war, nebeneinander dem Sonnenlichte ausgesetzt. Von den zwei nicht abgeblendeten Röhren war die eine mit Watte verschlossen, in die zweite wurde ebenso wie in die abgeblendete durch ein Glasrohr, das bis zum Boden reichte, ein langsamer Luftstrom eingeleitet. Von Zeit zu Zeit mußten die Glasrohre ausgeputzt werden, da sie sich bald mit ausgeschiedener Substanz verlegten.

Die Belichtung dauerte bei einer Lufttemperatur von 20 bis 23° vier Stunden. Die ausgeschiedene Menge an Säuregemisch betrug in der ersten Eprouvette, durch die kein Luftstrom geführt worden war, 0·025 g (10⁰/₁₀₀ des vorhandenen Aldehyds), in der zweiten, durch die ein Luftstrom geführt worden war, 0·068 g (26·1⁰/₁₀₀ des vorhandenen Aldehyds). In der abgeblendeten Röhre war keine Säure abgeschieden worden; der Pfropf, der sich stets an der Mündung des Einleitungsrohres bildete, bestand nur aus Terephtaldehyd, der sich bei der starken örtlichen Verdampfung des Benzols aus

¹ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIb, Februar 1912.

der fast gesättigten Lösung ausscheidet. Beim Stehenlassen der Lösung nach Abstellung des Luftstromes löste er sich von selbst wieder auf.

In einem weiteren Versuche wurde die Oxydationsgeschwindigkeit des Terephtalaldehyds mit der des Benzaldehyds am Lichte in Vergleich gestellt. Zugleich wurde untersucht, ob ein geringer Zusatz von Nitrobenzol ebenso wie bei der Autoxydation des Xylols¹ einen Einfluß ausübt.

Zwei Eprouvetten mit einer Lösung von je 0·2 g Terephtalaldehyd in 10 cm^3 Benzol, von welchen zu einer der Lösungen zwei Tropfen Nitrobenzol zugesetzt war, und eine Eprouvette mit der äquimolekularen Menge von 0·16 g Benzaldehyd in 10 cm^3 Benzol wurden zugleich sechs Stunden an der Sonne und einen Tag im diffusen Licht exponiert. Gleichzeitig wurden je 10 cm^3 der Terephtalaldehyd- sowie der Benzaldehydlösung bei gleicher Dauer im Dunkeln der Luft ausgesetzt. Alle Röhren waren mit Baumwolle lose verschlossen. Hernach wurden alle Lösungen mit je 20 cm^3 Wasser und 20 cm^3 Benzol in Kolben gespült und unter starkem Schütteln mit $\frac{n}{25}$ Kalilauge und Phenolphthalein titriert, dann zu jeder Mischung 20 cm^3 Jodkaliumlösung (20 g in 600 cm^3 Wasser) und 4 cm^3 verdünnter Schwefelsäure zugesetzt und verschlossen digeriert, hiervon sieben Stunden geschüttelt. Dann wurde mit $\frac{n}{25}$ Thiosulfat die Jodausscheidung gemessen.

Es verbrauchten:	$\frac{n}{25}$ Kalilauge	$\frac{n}{25}$ Thiosulfatlösung
Terephtalaldehyd unbelichtet	1·25 cm^3	1·31 cm^3
Terephtalaldehyd belichtet	14·60	1·64
Terephtalaldehyd + Nitrobenzol		
belichtet	12·50	1·83
Benzaldehyd unbelichtet	6·20	1·10
Benzaldehyd belichtet	17·25	4·45
Differenz zwischen Licht- und Dunkelreaktion für		
Terephtalaldehyd	13·35	0·33
Benzaldehyd	11·05	3·35

¹ Über die Autoxydation von Benzolhomologen im Lichte und ihre Beeinflussung durch Gegenwart von Nitrobenzol berichte ich in einer binnen kurzem folgenden Abhandlung.

Nimmt man an, daß von einer Aldehydgruppe ein Molekül Sauerstoff gebunden wird, $-\text{CHO} + \text{O}_2 = -\text{CHO}_2$, und daß eine so veränderte Aldehydgruppe mit einer zweiten unveränderten unter Bildung von Karboxylgruppen reagiert, $-\text{CHO}_2 + -\text{CHO} = 2 -\text{COOH}$, womit nur eine Bruttogleichung gegeben sein soll, und geht man von der bei den Persäuren gefundenen Tatsache aus, daß ein Peroxyd an Jodwasserstoff ein Atom Sauerstoff abgibt, so kann man den Verbrauch an Thiosulfat auch in äquivalenten Mengen Kalilauge ausdrücken, woraus sich ergeben würde, daß die Sauerstoffaufnahme von Terephthalaldehyd und Benzaldehyd durch Lichtzufuhr sich wie 13·68 : 14·40 verhält, also nahezu gleich ist. Zieht man aber in Betracht, daß aus Terephthalaldehyd etwa ein Drittel Terephthalsäure und zwei Drittel Terephthalaldehydsäure entsteht, so erscheint es als nicht unwahrscheinlich anzunehmen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der Aldehydgruppe durch eine zweite paraständige gleiche Gruppe wesentlich gehemmt wird, falls durch Diffusion genügend überschüssiger Sauerstoff geliefert wird.

Die Sekundärreaktion verläuft beim Terephthalaldehyd rascher als beim Benzaldehyd, weshalb ein höherer Peroxydgehalt des Gemisches beim Benzaldehyd vorliegt. Die Ursache hierfür findet darin eine befriedigende Erklärung, daß beim Terephthalaldehyd das in Benzol fast unlösliche Reaktionsprodukt dem System sofort entzogen wird, weshalb sich das Gleichgewicht zwischen Peroxyd und Säuren zugunsten der letzteren verschiebt.

Nitrobenzol wirkt hier nicht beschleunigend wie bei der Methylgruppe (a. a. O.), sondern behindernd und man kann an Nebenreaktionen oder, falls Terephthalaldehyd und Nitrobenzol keinerlei Molekülverbindung¹ einzugehen vermögen, an eine optische Schirmwirkung denken.

Diese Oxydationen sind als typische Lichtreaktionen anzusehen, bei welchen das Licht als Reaktionsbeschleuniger einer sehr langsam verlaufenden Dunkelreaktion wirkt.

¹ Vergl. J. Schmidlin und R. Lang, l. c.

Die Rolle des Peroxyds als Reaktionszwischenstufe erfordert eingehendes Studium und ich behalte mir diesbezüglich weitere Mitteilungen vor.

Um festzustellen, durch welche Strahlengattung die Reaktion besonders begünstigt wird, habe ich je 10 cm^3 der Terephthalaldehydlösung in gleichen Glaseprouvetten nebeneinander hinter 1 cm dicken, von zwei Quarzplatten eingeschlossenen Schichten von Wasser, vierprozentiger wässriger Chininsulfatlösung und vierprozentiger wässriger Kaliummonochromatlösung im direkten Sonnenlicht unter sorgfältiger Abhaltung jeglichen Seitenlichtes exponiert. Die Lufttemperatur betrug im Mittel 15° C . Die ausgeschiedenen Mengen von Säuren wurden nach zehnstündiger Belichtung gesammelt und betragen hinter Wasser 105, hinter Chininsulfat 5, hinter Kaliummonochromat 2 mg . Diese Zahlen machen keinen Anspruch auf volle Genauigkeit, sind aber der Größenordnung nach jedenfalls vergleichbar.

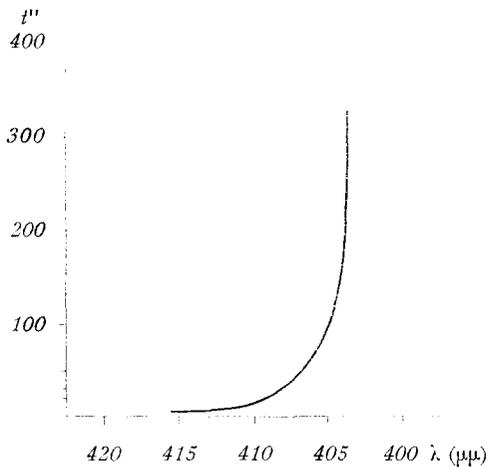
Wiederholte Versuche bei verschiedener Lichtstärke zeigten, daß hinter Chininsulfat und Monochromat die Reaktion stets merkbar, aber sehr gering, eintrat, die Ausbeute hinter Monochromat aber gegen der hinter Chininsulfat stets zurückblieb.

Vierprozentige Kaliummonochromatlösung läßt nach Eder¹ nur rote und gelbe Strahlen bis etwa $\lambda = 480\ \mu\mu$, wässrige vierprozentige Chininsulfatlösung nach eigenen Versuchen bis $\lambda = 403\ \mu\mu$ durch; es wird durch dieses letztere also das gesamte Ultraviolett ausgeschaltet; hievon habe ich mich durch Herstellung einer beiläufigen Absorptionskurve überzeugt.

Zu diesem Zwecke habe ich eine 11 mm dicke, zwischen Quarzplatten eingeschlossene Schichte der Lösung vor den Spalt eines Quarzspektrographen angebracht und beim Lichte eines zwischen Tantalstiften überschlagenden Funkens eine photographische Platte 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 Sekunden belichtet. Diese wie alle anderen Aufnahmen wurden mit dem

¹ »Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse«, Wien 1904, II, 127.

gleichen, stets frisch bereiteten Pyrogallolsoda-Entwickler sieben Minuten entwickelt. Die gegen Ultraviolett vorschreitenden Enden der Schwärzungen geben ins Zeit-Wellenlängen-diagramm übertragen eine kontinuierliche Kurve von folgender Gestaltung.



Kurve I.

Auf Vorschlag von Herrn Hofrat J. M. Eder wurde der Tantalfunke verwendet; sein ungemein linienreiches, bis ins äußerste Ultraviolett geschlossene Spektrum¹ ist bei kürzester Belichtungszeit lichtstark genug, um bis gegen $200 \mu\mu$ auf der Platte einen deutlichen Eindruck hervorzurufen, weshalb es sich zur Bestimmung der Absorption im Ultravioletten besonders eignet. Die Absorptionskurve bei Verwendung von Sonnenlicht zeigt dieselbe Gestaltung.

Hieraus erhellt, daß die Autoxydation des Terephtalaldehyds fast nur durch das ultraviolette Licht bewirkt wird, die sogenannten »aktinischen« blauen und violetten Strahlen sich an der Reaktion nur zum geringsten beteiligen, daß aber auch langwelliges, rotes und gelbes Licht die Reaktion, wenn auch sehr schwach hervorruft.

¹ Vergl. Eder und Valenta, »Atlas der typischen Metallspektren«, Wien 1911.

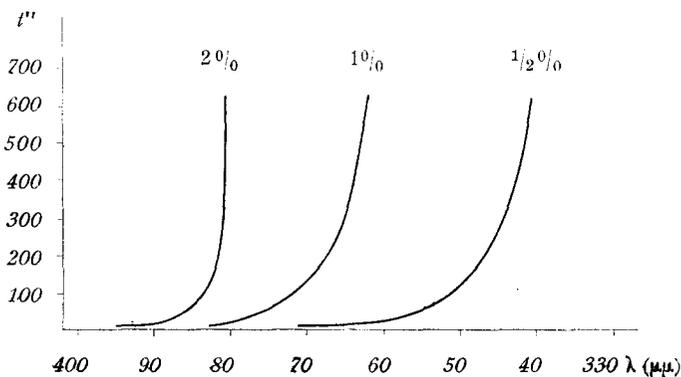
Das verwendete Sonnenlicht enthält ultraviolette Strahlen bis zu zirka 300 $\mu\mu$.

Hierbei ist allerdings das Eigenabsorptionsvermögen des Terephtalaldehyds, eventuell auch seines Lösungsmittels ins Auge zu fassen.

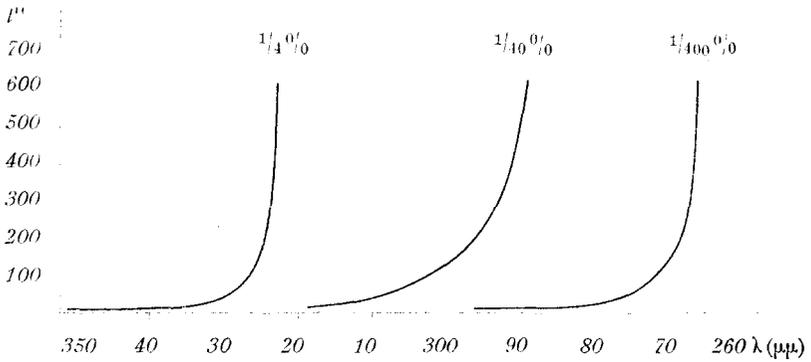
Über die Absorption des Benzols liegt eine Reihe von Messungen vor. Aus H. Kayser's »Handbuch der Spektroskopie«, 1905, III. Bd., p. 483 bis 485 läßt sich entnehmen, daß starke Absorption im Ultrarot, je ein sehr schmales Band im Rot, Orange und Grün und endlich selektive Absorption im Ultravioletten von 270 $\mu\mu$ abwärts vorhanden ist. Für die bei der vorliegenden Reaktion in Betracht kommenden Strahlen (etwa 400 bis 300 $\mu\mu$) ist das Lösungsmittel Benzol also durchlässig.

Die Absorption des Terephtalaldehyds habe ich qualitativ unter Benutzung des von Eder vorgeschlagenen Tantalfunkens spektrographisch bestimmt.

Zu diesem Zwecke habe ich die beiläufigen Absorptionskurven der 11 mm dicken, zwischen Quarzplatten eingeschlossenen Schichten von 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{400}$ prozentigen alkoholischen Terephtalaldehydlösungen ermittelt, indem mit jeder Lösung eine Serie von photographischen Aufnahmen mit in geometrischer Reihe ansteigenden Expositionszeiten auf eine Platte gemacht wurde. Die Figur zeigt die erhaltenen Kurven im Zeit-Wellenlängendiagramm. (Kurve II und III).

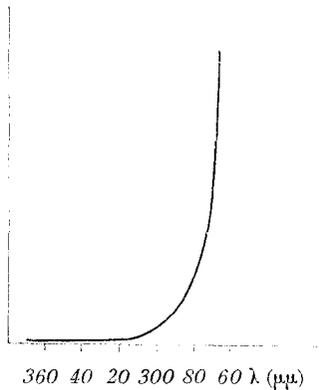


Kurve II.



Kurve III.

Konstruiert man eine Kurve aus den Grenzwerten der Absorption für verschiedene Konzentrationen bei gleicher Expositionszeit, so erhält man ein ähnliches Bild über die Absorptionsverhältnisse, das bei Zugrundelegung des Beer'schen Gesetzes die Eindringungstiefe der einzelnen Strahlengattungen veranschaulicht.



Kurve IV.

Eine weitere Begrenzung der Strahlengattung ist mit der Durchlässigkeit des verwendeten Eprovettenglases gegeben. Bei der Prüfung eines Splitters auf seine absorbierende Wirkung nach den oben genannten Methoden zeigte es sich, daß die

verwendete Glassorte in der gegebenen Dicke von 0·7 mm bis 300 $\mu\mu$ abwärts alle Strahlen fast ungeschwächt durchläßt, an dieser Stelle aber ziemlich scharf abschneidet, daß die Absorption also erst für jene kurzwelligeren Strahlen beginnt, die das auffallende Sonnenlicht eben nicht mehr enthält, daß somit durch diese Glasschicht keine merkbare Beschränkung der Strahlenwirkung bei Verwendung von Sonnenlicht eintritt.

Zieht man nun die Emission der Quecksilberdampf-Quarzlampe in Vergleich,¹ so zeigt sich die Tatsache, daß diese im Strahlenbezirk 370 bis 300 $\mu\mu$ nur ein engbegrenztes starkes Linienbündel (λ 3663 bis 3650) und zwei schwächere Bündel bei 3133 bis 3126 und 3039 bis 3022 aufweist, von denen bei Verwendung dieser Lichtquelle für die Reaktion die ganze Wirkung herrührt.

Ich gestatte mir an dieser Stelle Herrn Hofrat Prof. Dr J. M. Eder für das Entgegenkommen und die Unterstützung den wärmsten Dank auszusprechen.

¹ Siehe Eder und Valenta, »Atlas der typischen Metallspektren«.