



# De photochemische reactie der aromatische nitroaldehyden

<https://hdl.handle.net/1874/300281>

*1926. 1925/1926*

DE PHOTOCHEMISCHE  
REACTIE DER AROMATISCHE  
NITROALDEHYDEN.

---

---

Diss.  
Utrecht  
1931

C. JANSSEN Czn

---

---

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT







# DE PHOTOCHEMISCHE REACTIE DER AROMATISCHE NITROALDEHYDEN.

---

---

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR  
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-  
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN  
RECTOR-MAGNIFICUS Dr. L. S. ORNSTEIN, HOOG-  
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NA-  
TUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SE-  
NAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-  
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NA-  
TUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG  
7 DECEMBER 1931 DES NAMIDDAGS 4 UUR, DOOR

**CORNELIS JANSSEN Czn**  
GEBOREN TE UTRECHT



De afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.  
de afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.  
de afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.

De afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.  
de afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.

De afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.  
de afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.

De afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.  
de afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.

De afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.  
de afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.

De afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.  
de afzender van deze brief, die ik u nu  
in naam van mijn vader, de heer J. J. J. J.

*Aan mijn Ouders*





Bij het voltooien mijner academische studiën is het mij een behoefte dank te brengen aan allen, die gedurende mijn studietijd tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In het bijzonder dank ik U, Hooggeleerde Ornstein, Hooggeachte Promotor voor de groote belangstelling, die U in mij en mijn werk getoond hebt. Dat ik, chemicus zijnde, als assistent in Uw laboratorium heb mogen werken stemt mij tot groote dankbaarheid. Uw enthousiasme en Uw onvermoeide werkkraft mogen voor mij een voorbeeld zijn.

Hooggeleerde van Romburgh, dat ik van U mijn eerste lessen in de organische chemie mocht ontvangen waardeer ik ten zeerste.

Hooggeleerde Kruyt, het is voor mij van groot nut geweest, dat ik Uw heldere colleges heb mogen volgen, hiervoor zeg ik U mijn groote dank.

Hooggeleerde Cohen, veel dank ben ik U verschuldigd voor al hetgeen ik theoretisch en practisch op physisch-chemisch gebied van U heb mogen leeren.

Uw vriendschappelijke raadgevingen, waarde Willemse, heb ik steeds zeer gewaardeerd.

Onvergetelijk zal voor mij blijven de medewerking, die ik van allen, die op het Physisch Laboratorium werkzaam zijn mocht ontvangen. Uw vriendschappelijke omgang is mij vaak tot steun geweest.



## INHOUD.

---

	pag.
INLEIDING	9
EXPERIMENTEEL GEDEELTE	
De opstelling	13
De gebruikte stoffen	21
De reactie	23
De metingen	24
Absorptiespectra	35
THEORETISCH GEDEELTE	40
ENKELE BESCHOUWINGEN OVER DE PRIMAIRE REACTIE	47

---



## INLEIDING.

De reactie, waarbij de aromatische nitroaldehyden door het licht in nitrosozuren omgezet worden, behoort tot een groep van photochemische reacties, die reeds vaak bestudeerd is. Nadat door Ciamician en Silber <sup>1)</sup> voor het eerst de reactie geconstateerd was, stelden Sachs en Hilpert <sup>2)</sup> vast, dat alle aromatische verbindingen, welke een nitrogroep bezitten, die in de orthoplaats ten opzichte van een *CH* groep gelegen is, lichtgevoelig zijn. Deze regel werd door Tanasescu <sup>3)</sup> gewijzigd. Na het onderzoek van de werking van het licht op eenige condensatieproducten van *o.* nitrobenzaldehyde stelde hij vast, dat alleen die aromatische nitroverbindingen lichtgevoelig zijn, welke een bewegelijk waterstofatoom bevatten.

Bowen, Hartley en Scott <sup>4)</sup> hebben de omzetting van *o.* nitrobenzaldehyde in *o.* nitrosobenzoëzuur door het licht, welke reactie tot de beschouwde groep behoort, in vaste toestand bestudeerd. Bij hunne proeven werd de energie gemeten met een voor dit doel geconstrueerde gasthermometer. In de gasruimte bevond zich een zwart papieren scherm, waarop het licht viel en dat dit absorbeerde. Ter ijking was om dit scherm een draadwinding aangebracht, waardoor een bekende stroom gevoerd werd. De hoeveelheid der energie, die geabsorbeerd werd, is bij deze metingen niet nauwkeurig bepaald, doch er is ondersteld, dat het licht voor zoover het niet gereflecteerd werd, geabsorbeerd werd. De intensiteit van het gereflecteerde licht werd met grove benadering bepaald door deze te vergelijken met die van het door een wit scherm gereflecteerde lichtbundel. De uitkomst dezer onderzoekingen is, dat voor de omzetting van één molecuul ongeveer één quant noodig is.

In oplossing werd de photochemische reactie dezer stof bestudeerd door Kailan <sup>5)</sup> en wel in een benzol en een alcoholoplossing, terwijl zij door Weigert en Kummerer <sup>6)</sup> in een acetonoplossing onderzocht werd.

Kailan heeft noch de absorptie van de oplossingen noch de intensiteit van het invallende licht quantitatief gemeten. De hoeveelheid gevormd zuur werd bepaald door titreeren met alcoholische loog. Weigert <sup>6)</sup> heeft het semi quantitatieve onderzoek van Kailan kritisch beschouwd.

Weigert en Kummerer bepaalden de hoeveelheid van het gevormde zuur door het electrolytisch geleidingsvermogen van de oplossing vóór en ná belichten te meten. Hunne onderzoekingen toonen aan, dat voor ultraviolet licht de omzettingssnelheid onaf-

hankelijk is van de beginconcentratie van het aldehyde. Bij bestraling met violet licht vinden zij, dat voor kleine concentraties evenredigheid van de omzettingssnelheid met de concentratie bestaat, terwijl voor grootere concentraties de reactiesnelheid kleiner is, dan men volgens de evenredigheid verwachten zou. Ook Kailan vond een invloed van de concentratie op de reactiesnelheid, indien hij aldehyde-oplossingen in glazen vaten bestraalde.

Wil men deze resultaten goed begrijpen, dan moet men bedenken, dat bij zwakke concentraties niet al het invallende licht geabsorbeerd wordt. De besproken onderzoekingen toonen echter aan, dat de gevormde hoeveelheid zuur niet evenredig is met de geabsorbeerde lighthoeveelheid.

Weigert en Brodmann<sup>7)</sup>, die deze metingen herhaalden, vergaten ook bij hunne interpretatie dit effect in aanmerking te nemen. Een bewijs, dat de reactiesnelheid van de concentratie afhangt, heeft Weigert niet gegeven. Men mag dus wel als vaststaand aannemen, dat de beschouwde reactie ook voor violet licht van de nulde orde is.

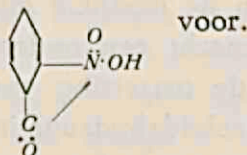
Weigert en Brodmann gebruikten als lichtbron een kwarts-kwiklamp, terwijl de energie gemeten werd met een bolometer. Uit hunne resultaten besluiten zij, dat voor de omzetting van een molecuul twee lichtquanten noodig zijn. Ter verklaring van dit feit onderstellen zij, dat de werking van het licht afhangt van de oriëntering van het molecuul ten opzichte van de invallende lichtstraal.

Op de vergadering der Faraday Society 1925<sup>8)</sup> werd reeds door Ornstein en Bowen bezwaar tegen een dergelijke verklaring gemaakt. Wegscheider<sup>9)</sup> wijst er op, dat, indien de verklaring van Weigert juist was, het meer zou moeten voorkomen, dat twee quanten voor een photochemische omzetting van een molecuul noodig zijn, dan het geval blijkt te zijn.

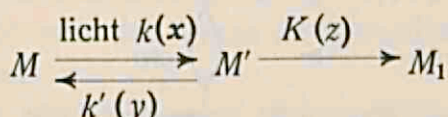
Wegscheider<sup>9)</sup> heeft er de aandacht op gevestigd, dat de per tijdseenheid gevormde hoeveelheid zuur bij de waarnemingen van Weigert en Brodmann met de tijd der belichting toeneemt. Ter verklaring hiervan onderstelde hij, dat er vrijwillige inactivering optreedt. Naar zijn meening gaat tengevolge van de werking van het licht het molecuul in een actieve toestand over; een deel der moleculen wordt weer inactief, terwijl een ander deel zich in het stabiele eindproduct omzet. Wegscheider ontwikkelde op deze grondslag vergelijkingen, waarmede hij de opbrengst berekende. De met deze onderstelling berekende opbrengst is beter in over-

eenstemming met de experimenteel bepaalde dan die, gevonden in de onderstelling, dat juist twee quanten per elementairproces werkzaam zijn. \*)

Tanasescu<sup>3)</sup> wijst er op, dat het aanwezig zijn van een beweeglijk waterstofatoom in het molecuul niet door de gewone structuurformule van o. nitrobenzaldehyde uitgedrukt wordt. Hij stelt daarom de structuurformule



\*) Voor het onderstelde reactieschema



ontwikkelt Wegscheider de vergelijking voor de gevormde hoeveelheid zuur ( $z$ ) bij totale lichtabsorptie.

$$z = \frac{Ky(1)}{k'} \quad \text{waarin } y = \frac{k'I_0 k q}{V(k'+K)} \left\{ t - \frac{1}{k'+K} [1 - e^{-(k'+K)t}] \right\}$$

Het aantal quanten noodig voor de vorming van een molecuul zuur wordt gegeven door  $Q = \frac{(k'+K)2t}{K[(k'+K)t - 1 + e^{-(k'+K)t}]}$  (2)

$Q$  daalt tijdens de belichting van oneindig tot de grenswaarde  $\frac{k'+K}{K}$ . Deze grenswaarde schat Wegscheider uit de waarnemingen van Weigert op 1.6. Onder verwaarloozing van de exponentieele term berekent W. de waarde voor  $k'+K$  ( $u = 8.4$ )

met verg. (2) en de waarde voor  $\frac{kq}{V}(v)$  met verg (1). Vervolgens berekent hij met in aanmerking nemen van de exponentieele term de waarde voor  $z$ , met formule (1).

Tijd.	1 uur	1 uur 20'	1 uur 41'	2 uur
$Q$ (gev.)	1.973	1.814	1.690	1.700
$u$	5.85	6.36	11.15	8.50
$10^3 v$	6.50	6.89	7.29	7.14
$10^3 z$	10.41	13.56	15.30	19.30
$10^3 C_s$ (gev.)	9.73	13.43	16.05	19.80
$10^3 C_s$ (ber.)	9.69	12.20	13.49	16.81

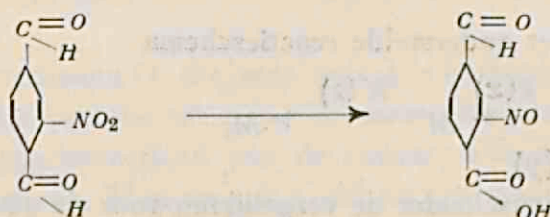
$C_s$  (ber.) is de omzetting bij een quantengetal twee.



Deze formule stelt tevens in staat de oplosbaarheid in alkaliën en de condensatie met aromatische koolwaterstoffen tot N-oxya-cridonen<sup>10)</sup> te verklaren.

Naar zijn meening bevinden deze moleculen zich in evenwicht met de normale moleculen. Bij deze opvatting zou de photochemische reactie bestaan in een verplaatsing van de *OH* groep.

Ten einde tusschen de juistheid dezer opvattingen te beslissen, scheen het mij gewenscht een onderzoek in te stellen naar een analoge reactie n.l. de omzetting van nitroterephthaalaldehyde in 2, 4, 1 nitrosoterephthaalaldehydzuur in acetonoplossing.



Een reactie, welke volgens Suida<sup>11)</sup> zeer lichtgevoelig is.

## EXPERIMENTEEL GEDEELTE

## DE OPSTELLING.

De opstelling bestond uit een lichtbron, waarvan met behulp van een lens een evenwijdige bundel licht verkregen werd. Deze bundel, waaruit met een filter een bepaald golflengtegebied afgezonderd was, werd door middel van een spiegel in de oplossing van het aldehyde gezonden.

De te bestralen oplossing bevond zich in een kuvet, dat zoo ingericht was, dat tevens de hoeveelheid gevormd zuur gemeten kon worden.

Na een voorloopig onderzoek werd als lichtbron gekozen een gecondenseerde vonk, waarvan het schema in fig. 1 gegeven is.

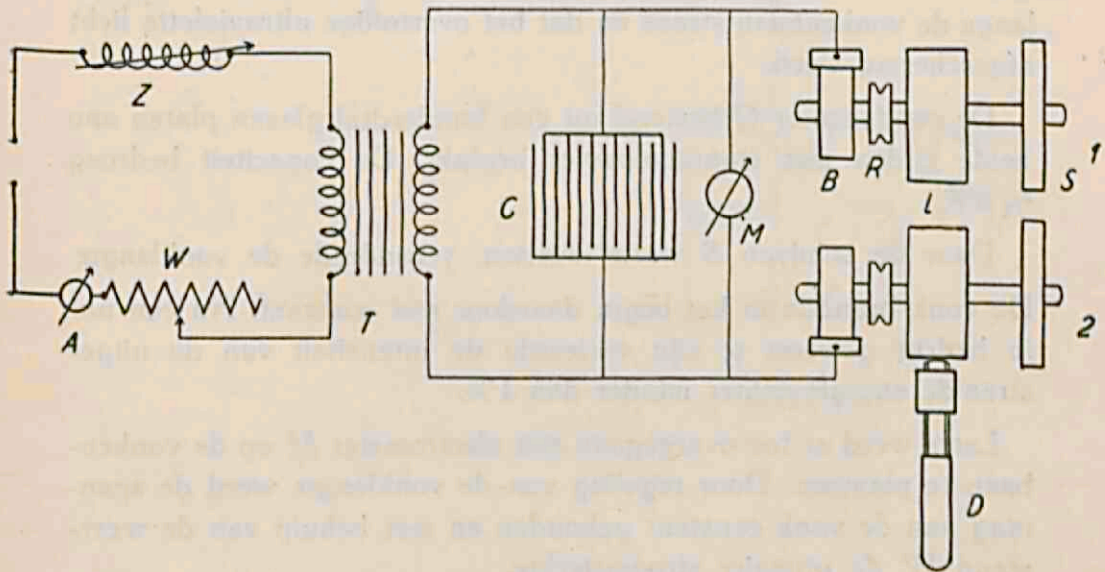


Fig. 1

De voor de vonk benodigde spanning werd verkregen met behulp van een transformator *T*, van 5 K.V.A., welke over een ampèremeter *A* en een regelweerstand *W* gevoed werd met een wisselstroom van 50 perioden.

Ten einde een vonk van voldoende intensiteit te verkrijgen, werd

de vonkenbaan geplaatst in een kring, welke een capaciteit  $C$  en een regelbare zelfinductie  $Z$  bevatte. De zelfinductie en capaciteit waren zoo berekend, dat de geheele kring in resonantie was met de periode van de wisselstroom. De vonkenbaan bestond uit een tweetal schijven  $S$ , welke met groote snelheid rondgedraaid konden worden. Daartoe was de schijf aangebracht op een as, welke in het lager  $L$  liep.

De stroom werd toegevoerd over de borstels  $B$ . Tusschen lager en borstel bevond zich een riemschijf  $R$ .

De vonklengte was regelbaar doordat schijf 1 vast en schijf 2 draaibaar opgesteld was. Met behulp van de stang  $D$  kon schijf 2 naar schijf 1 toegebracht worden.

De koeling van de vonkenbaan werd verkregen door er met een ventilator lucht langs te blazen. Zoowel de ventilator als de motor, die dienst deed voor de draaiing van de schijven  $S$ , waren onder de vonkenbaan gebracht. Het geheel was in een houten kast geplaatst. Hierdoor werd verkregen, dat een krachtige luchtstroom langs de vonkenbaan streek en dat het overtollige ultraviolette licht afgeschermd werd.

De condensator  $C$  bestond uit een honderdtal glazen platen aan beide zijden met stannioolpapier beplakt. De capaciteit bedroeg  $\frac{2}{3} \mu F$ .

Daar de schijven  $S$  warm werden, veranderde de vonklengte. De vonk brandde in het begin daardoor niet constant. Na een uur in bedrijf geweest te zijn varieerde de intensiteit van de uitgestraalde energie echter minder dan 1%.

Later werd er toe overgegaan een electrometer  $M$  op de vonkenbaan te plaatsen. Door regeling van de vonklengte werd de spanning aan de vonk constant gehouden en met behulp van de weerstand  $W$  de primaire stroomsterkte.

Nu kon reeds spoedig met de belichting begonnen worden. De variatie van de intensiteit der uitgestraalde energie bedroeg minder dan 5%.

Als materiaal voor de schijven  $S$  werd Edersche legering — gelijke delen lood, cadmium en zink — gekozen, aangezien deze in het gebruikte spectraalgebied een aantal spectraallijnen bezit, welke zich op vrij regelmatige afstanden van elkaar bevinden.

De belichting van de oplossing van het nitroterephthaaldehyde in aceton en de meting der lichtintensiteit geschiedde met de opstelling weergegeven in fig. 2.

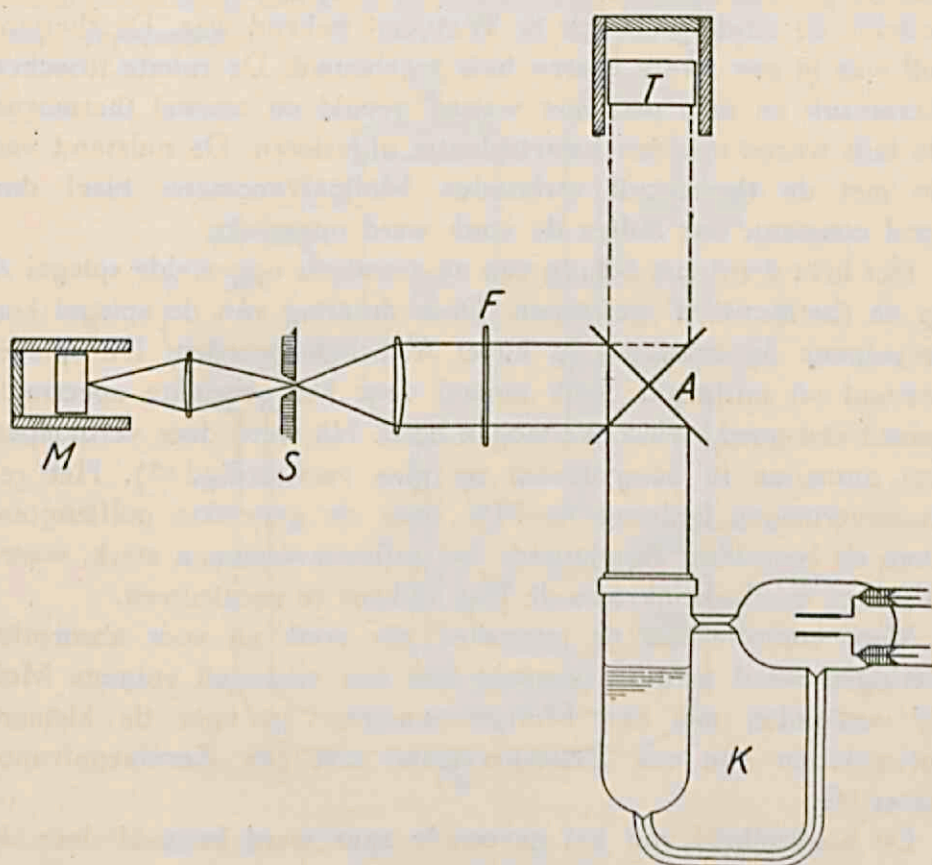


Fig. 2

De oplossing werd bestraald met licht van de golflengten gelegen tusschen  $3740\text{\AA}$  en  $3251\text{\AA}$  en tusschen  $3740\text{\AA}$  en  $3345\text{\AA}$ .

De straling van het eerste gebied werd verkregen met behulp van een nikkeloxydglasfilter volgens Wood, die van het tweede gebied door achter het nikkeloxydglasfilter een 40 m.M. dikke acetonlaag te plaatsen.

Bij bestraling met de golflengten  $3740\text{\AA}$ — $3251\text{\AA}$  absorbeert ook

de aceton der oplossing een gedeelte van de energie. De aceton werkt als een inwendig lichtfilter. Zooals later zal blijken wordt door de aceton maximaal 7.5% van het totale licht geabsorbeerd.

De doorlating der filters werd photographisch bepaald.

De meting der lichtintensiteit geschiedde met thermozuil en galvanometer. Gebruikt werd een oppervlakte-thermozuil, welke met de absoluut geijkte thermozuil <sup>12)</sup> vergeleken was, waardoor dadelijk de stralingsenergie in Watt/cm<sup>2</sup> bekend was. De thermo-  
zuil was in een zware ijzeren huls ingebouwd. De ruimte tusschen thermo-  
zuil en huls was met watten gevuld en zoowel thermo-  
zuil als huls waren met een kwartsplaatje afgesloten. De nulstand van de met de thermo-  
zuil verbonden Mollgalvanometer bleef dan goed constant, ook indien de vonk werd opgewekt.

Het licht werd met behulp van de draaibaar opgestelde spiegel *A* op de thermo-  
zuil *T* geworpen. Door draaiing van de spiegel kon vervolgens de oplossing in kuvet *K* belicht worden. De spiegel bestond uit antimoon, welk metaal voor het gebruikte spectraal-  
gebied een goed reflectievermogen bezit. Hij werd door verdampen van antimoon in hoogvacuum op glas vervaardigd <sup>13)</sup>. Het re-  
flectievermogen bedroeg  $\pm 75\%$  voor de gebruikte golflengten. Door de bestraling verminderde het reflectievermogen sterk, waar-  
door het noodzakelijk was de laag telkens te vernieuwen.

Voor contrôle van de intensiteit der vonk en voor absorptie-  
metingen werd gebruik gemaakt van een microzuil volgens Moll *M* verbonden met een Mollgalvanometer en voor de kleinere intensiteiten van een Zeissthermozuil met een Zernikegalvano-  
meter <sup>14)</sup>.

De hoeveelheid van het gevormde zuur werd bepaald door de verandering van het electrolytisch geleidingsvermogen van de oplossing bij belichting te meten.

Ook Weigert heeft bij de bestudeering van de omzetting van o-  
nitrobenzaldehyde het gevormde zuur bepaald door meting van het geleidingsvermogen. De oplossing werd daartoe verdund met water. Bij mijn onderzoek was het noodzakelijk zeer kleine hoeveelheden zuur te bepalen. Water heeft een zeer groote invloed op het geleidingsvermogen van aceton, zoodat gemakkelijk bij verdunnen fouten ontstaan. Ter voorkoming van deze fouten scheen het mij wenschelijk de oplossing niet met water te verdunnen.

De constructie van het kuvet heb ik tijdens het onderzoek meerdere malen veranderd. De eerste metingen werden uitgevoerd met

een kuvet, welke in fig. 3 afgebeeld is.

Het kuvet bestond uit een belichtingskuvet *B* en een meetkuvet *M*, welke door een capillair verbonden waren. Ten einde de oplossing van het eene kuvet naar het andere over te kunnen voeren, was het belichtingskuvet vast verbonden met de bol *C* en het meetkuvet door middel van een gummislang met bol *D*. Beide bollen waren gedeeltelijk met kwik gevuld en door middel van een gummislang verbonden.

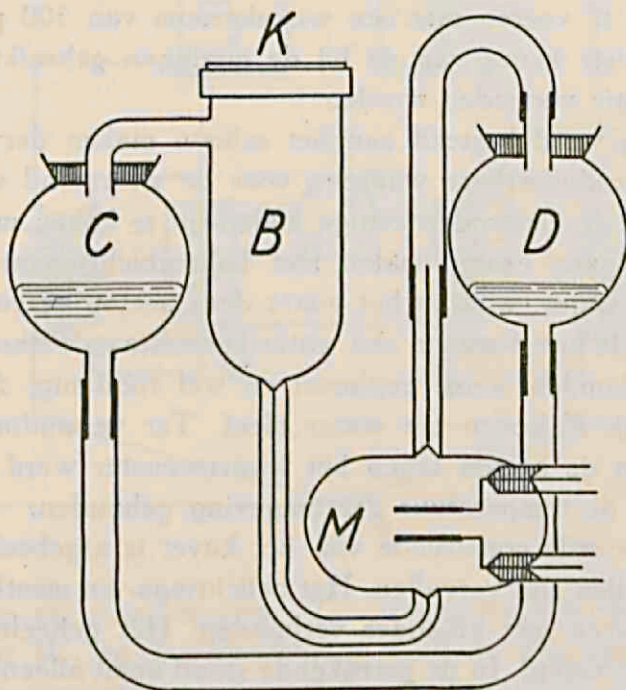


Fig. 3

Inhoud meetkuvet: 25 c.c.

Afmeting der electroden:  $1 \times 1.5$  c.M.

Afstand der electroden: 5 m.M.

Zoowel het belichtingskuvet als het meetkuvet bestonden uit kali-natronglas. Loodglas moest vermeden worden, aangezien bij gebruik hiervan — waarschijnlijk door oplossen — de weerstand steeds bleef dalen.

Tijdens de belichting werd de oplossing met behulp der beide bollen in het belichtingskuvet gehouden. Na de belichting werd de oplossing door omhoog brengen van de bol *D* in het meetkuvet overgevoerd.

De oplossing kwam niet in aanraking met de kit, waarmede het

kwartsvenster  $K$  op het belichtingskuvet gekit was.

Zeer vele kitten worden door acetondamp aangetast. Na eenig zoeken bleek rijwiellak te voldoen, waarmee het venster bij  $150^\circ$  op het kuvet gemoffeld werd.

Wegens de katalytische werking van platinazwart bij oxydaties werden bij de weerstandsmeting blanke platina electroden gebruikt.

De polarisatie is bij het gebruik van blanke platina electroden sterker dan bij zwart geplatineerde electroden. Door de weerstandsbepaling uit te voeren met een wisselstroom van 500 perioden en door een juiste keuze van de bij de metingen gebruikte spanning kon polarisatie vermeden worden.

Veel zorg werd besteed aan het schoon maken der electroden. De best reproduceerbare waarden voor de weerstand werden verkregen door de electroden eenige malen uit te koken met salpeterzuur, vervolgens eenige malen met kaliumbichromaat-zwavelzuur en dan met water, waarna het water door aceton vervangen werd.

Het geheele kuvet was in een waterthermostaat, welke op  $0.01^\circ$  C constant gehouden werd, geplaatst en wel zoodanig, dat juist het kwartsplaatje  $K$  boven het water bleef. Ter vermindering van condensatie van de aceton tegen het kwartsvenster werd de thermostaat onder de temperatuur der omgeving gehouden.

Een verbeterde constructie van het kuvet is afgebeeld in fig. 2. De beide bollen zijn vervallen. Het belichtings- en meetkuvet waren door capillairen met elkander verbonden. Het geheele kuvet was draaibaar bevestigd. In de geteekende stand komt alleen het kwartsvenster boven water. De oplossing bevindt zich dan in het belichtingskuvet. Door  $90^\circ$  draaiing werd de oplossing in het weerstandskuvet gebracht en bevond het geheele kuvet zich onder water. De verdere behandeling was geheel als bij het vorige kuvet.

De weerstandsmeting werd uitgevoerd met een door fig. 4 weergegeven schema.

In de eene tak der schakeling bevond zich het meetkuvet  $K$ , een scheltransformator  $T_2$  en een convertor volgens Moll  $M_2$ . Door middel van de transformator werd de stroomsterkte van de wisselstroom, welke het meetkuvet passeerde, opgetransformeerd. Deze wisselstroom werd vervolgens door de convertor gelijkgericht. Deze bestaat uit een aantal thermobandjes, waarvan de eene soldeerplaats in aanraking is met een hittedraadje, waardoor de wisselstroom gevoerd werd. In de andere tak bevinden zich eveneens een weerstand, transformator en convertor, waardoor compensatie van

de gelijkstroom door regeling van  $W_1$  mogelijk is.

De meting geschiedde zoo, dat eerst de stroom door het weer-

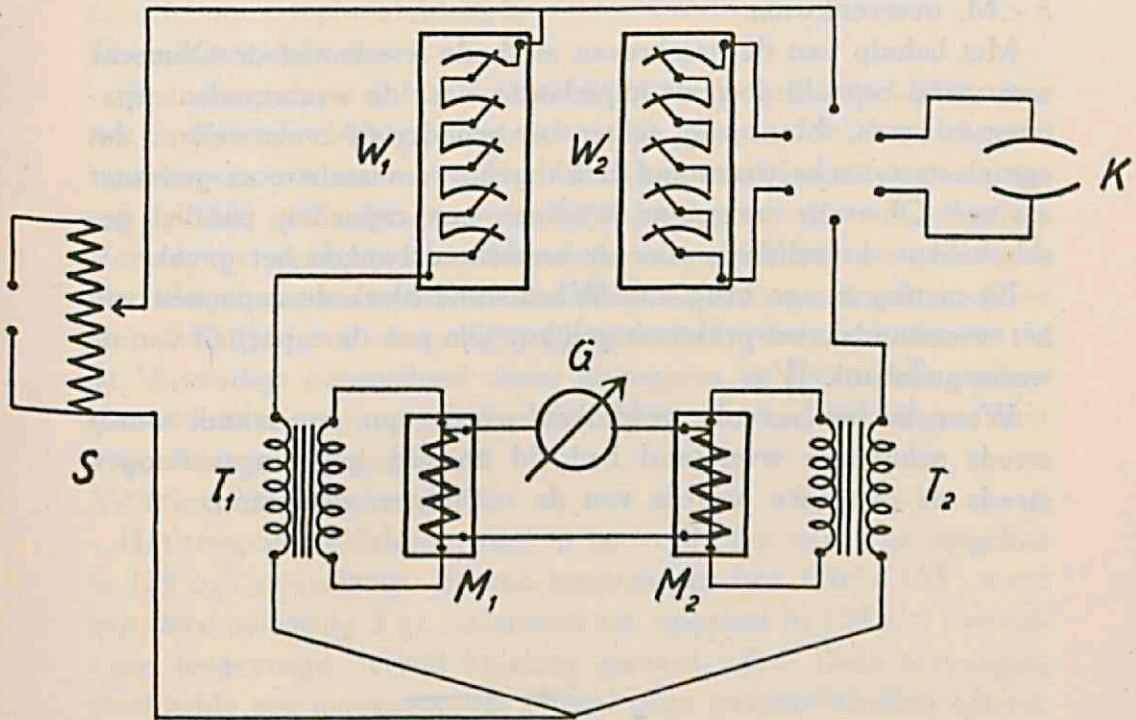


Fig. 4

standskuvet en transformator  $T_2$  gecompenseerd werd met de stroom door  $W_1$  en  $T_1$ . Vervolgens werd de weerstand  $W_2$  ingeschakeld en deze weerstand zoo bijgesteld, dat de weerstand van het kuvet gelegen was tusschen twee weerstanden van de weerstandsbank  $W_2$ .

Nu werden een aantal aflezingen gedaan van de stand van de galvanometer, wanneer achtereenvolgens het kuvet of een van de beide weerstanden  $W_2$  ingeschakeld waren. Door interpolatie werd de weerstand van het kuvet gevonden.

De nauwkeurigheid van de weerstandsmeting is afhankelijk van de stroomsterkte. Hoe grooter deze is des te grooter zal de uitslag van de galvanometer zijn bij weerstandsverandering van het kuvet. Bij grootere stroomsterkte neemt echter ook de polarisatie en stroomverwarming van de electrolyt toe.

Deze laatste storing van de weerstandsmeting is gering. De meting geschiedde in zeer korte tijd, zoodat de stroom de electrolyt slechts weinig verwarmde. De stroomsterkte werd zoo gekozen, dat

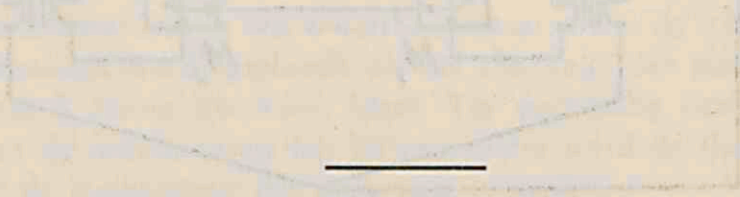


geen storing door polarisatie en verwarming optrad. Bij een weerstand van  $40.000 \Omega$  was ze zoodanig, dat met een weerstandsverandering van  $1000 \Omega$  een uitslag op de galvanometerschaal van 8 c.M. overeenkwam.

Met behulp van de beschreven methode wordt niet de Ohmsche weerstand bepaald doch de impedantie, daar de weerstanden capaciteit bezitten. Men mag echter bij benadering onderstellen, dat een electrolytische weerstand zich tegenover wisselstroom gedraagt als een Ohmsche weerstand waaraan een capaciteit parallel geschakeld is; hetzelfde is voor de weerstandsbanken het geval.

Bij meting in een brug van Wheatstone bleek de capaciteit van het weerstandskuvet praktisch gelijk te zijn aan de capaciteit van de weerstandsbank  $W_2$ .

Waar in het vervolg gesproken wordt van weerstand, wordt steeds schijnbare weerstand bedoeld en van geleidingsvermogen steeds de reciproke waarde van de schijnbare weerstand.



## DE GEBRUIKTE STOFFEN.

Het benodigde nitroterephthaalaldehyde werd verkregen door nitratie van terephtaalaldehyde.

*Terephtaalaldehyde* <sup>15)</sup>.

Ten einde deze stof te vervaardigen werd onder bestraling met een booglamp 1500 gr. broom bij 250 gr. para-xylol gedruppeld bij een temperatuur van 100°. Na afloop werd het mengsel eenige tijd op 160° gehouden, waarna het, terwijl geroerd werd, afkoelde. Vervolgens werd het met chloroform uitgewasschen en gedroogd. De lichtgele massa werd ter ontleding van het gevormde bromide met 2500 gr. zwavelzuur op een waterbad verwarmd, daarna in de 15-voudige hoeveelheid water uitgegoten en het neerslag afgefiltreerd. Het verkregen terephtaalaldehyde werd vervolgens met waterdamp overgedistilleerd.

*Nitroterephthaalaldehyde* <sup>16)</sup>.

Het terephtaalaldehyde werd in hoeveelheden van 5 gr. opgelost in 125 c.c. zwavelzuur. Bij een temperatuur van 100°—105° werd aan deze oplossing 5 gr. kaliumnitraat, opgelost in 125 c.c. zwavelzuur, toegevoegd, terwijl krachtig geroerd werd. Deze toevoeging geschiedde zoo langzaam, dat vrijwel geen gasontwikkeling optrad. De lichtgele oplossing werd vervolgens 15 minuten op 110°—115° verwarmd. Na afkoelen werd ze op 1 L. ijs uitgegoten en de oplossing een tiental malen met aether uitgeschud. De aetherische oplossing werd vervolgens met een soda-oplossing, tot zij kleurloos was, geschud en daarna met water. Na drogen werd de aether afgedampt.

Het zoo ontstane nitroterephthaalaldehyde werd een tiental malen uit water, waaraan een weinig alcohol toegevoegd was, omgekristalliseerd. Het smeltpunt bleef toen 93°.4 constant. \*)

Gedurende het onderzoek bleek, dat voor de zuiverheid van de stof een vrij scherp criterium bestaat in het voldoen aan de wet van Beer.

Alleen de zeer zuivere stof voldoet aan deze wet. Een preparaat met een 0.2° te laag smeltpunt gaf een vrij groote afwijking (fig. 10).

*Aceton.*

De aceton werd direct uit de handel gebruikt. Bij de uitgevoerde waarnemingen was het geleidingsvermogen van de aceton niet

\* Volgens Löw<sup>16)</sup> bedraagt het smeltpunt van nitroterephthaalaldehyde 86°.

steeds dezelfde. Er bleek echter additiviteit te bestaan van het geleidingsvermogen van de aceton en die van de opgeloste stof. Dit was zoowel het geval voor de oplossing van het aldehyde als voor de oplossing van het zuur (tabel 1).

Van een invloed der zuiverheid van de aceton op de photochemische omzetting werd niets bemerkt.

---

## DE REACTIE.

Het was noodzakelijk te onderzoeken of de reactie geheel verloopt van nitroterephthaalaldehyde tot 2, 4, 1 nitrosoterephtaalaldehydzuur. Alleen indien de oxydatie en reductie in hetzelfde molecuul plaats vinden, kan het aldehyde volledig in het genoemde eindproduct overgaan. Wordt echter door de bestraling het zuurstofatoom afgesplitst of vindt de reactie plaats bij botsing van twee moleculen, waarbij het eene geoxydeerd, het andere gereduceerd wordt, dan kan men ook de vorming van andere producten verwachten. Bij onvolledige omzetting zou de vorming van nitroterephthaalaldehydzuur en nitrosoterephtaalaldehyde optreden, terwijl bij volledige omzetting ook een tweewaardig zuur gevormd kan worden.

Een oplossing van de aldehyde werd gedurende eenige tijd met zonlicht bestraald. Vervolgens werd de aceton verdampt en de achtergebleven stof met verdunde loog in de koude uitgetrokken. Uit de waterige oplossing werd het opgeloste zuur neergeslagen en afgefiltreerd.

Door titratie werd de waardigheid van het zuur bepaald.

274 mgr. stof gebruikten 15.28 c.c. 0.1 N. loog.

Als reactieproduct was een eenwaardig zuur met een moleculair gewicht van 179 verkregen.

De stof, welke na het uittrekken met verdunde loog achter gebleven was, vertoonde geen Liebermannsche reactie op nitrosoverbindingen.

Er had dus geen vorming van een tweewaardig zuur of van nitrosoterephtaalaldehyde plaats gevonden.

De reactie blijkt geheel te verlopen van nitroterephthaalaldehyde tot nitrosoterephtaalaldehydzuur.

Bij zeer lange belichting schijnt nog een andere reactie op te treden. Het gelukte mij na zeer lange belichting in benzoloplossing een zuurreageerende witte stof af te scheiden, welke geen stikstof bevatte en bij  $230^{\circ}$ — $240^{\circ}$  ontleedde.

---

## DE METINGEN.

Door Taylor en Acree<sup>17)</sup> zijn uitvoerige metingen van het geleidingsvermogen uitgevoerd met blanke platina electroden in niet waterige oplossingen. Zij vonden een invloed op het bedrag, dat de meting voor de weerstand geeft, zoowel van de periode der gebruikte stroom, als van de bij de meting gebruikte spanning.

Bij mijn onderzoek werd steeds met wisselstroom van dezelfde periode (500) gewerkt.

Aandacht moest besteed worden aan de invloed, die verandering der bij de meting gebruikte spanning op de gevonde waarde der weerstand heeft.

De weerstand werd voor en na de belichting met dezelfde spanning gemeten, doch voor de verschillende concentraties en voor de ijking van het weerstandskuvet met een oplossing van nitrosoterephtaalaldehydzuur waren verschillende spanningen noodig.

De verandering van de weerstand met de gebruikte spanning hangt volgens Taylor en Acree af van de toestand waarin de electroden verkeerden. Slechts indien de electroden uiterst schoon zijn, konden zij geen verandering van de weerstand met de spanning constateeren. Als criterium voor de toestand der electroden gebruikten zij het constant zijn van de weerstand. De wijze, waarop bij de proeven de electroden gereinigd werden, geven zij niet aan.

Uitvoeriger is in dit opzicht het werk van Livingston<sup>18)</sup>. Blijkens zijn werk heeft niet alleen de spanning, maar ook de voorgeschiedenis der electroden groote invloed op de weerstand.

Livingston meent, dat de oorzaak voor de veranderlijkheid der electroden ligt in het feit, dat de electroden niet uit analoge stukken van hetzelfde metaal bestaan, doch dat men feitelijk met twee verschillende metalen te doen heeft. Dit geeft bij onderdompeling der electroden in de vloeistof aanleiding tot een potentiaalverschil, dat afhankelijk is van hunne voorbehandeling.

Livingston sluit de electroden steeds kort, zoowel gedurende schoonmaken en drogen als tusschen de metingen.

De bezwaren door Taylor en Livingston genoemd traden ook bij mijn voorloopige metingen op. De door Livingston aanbevolen methode, n.l. de beide electroden steeds kortgesloten te houden, bracht geen afdoende verbetering.

In het algemeen bleek, dat de reproduceerbaarheid van het geleidingsvermogen des te beter was naarmate de electroden minder

werden schoongemaakt. Daarom werden de electroden bij de definitieve metingen ook niet steeds gereinigd, doch werd het weerstandsvat bij vernieuwing van de oplossing ettelijke malen met de te gebruiken oplossing doorgespoeld. Terwijl direct na het schoonmaken der electroden de vloeistof een achttal malen vernieuwd moest worden, alvorens de weerstand een reproduceerbare eindwaarde bereikte, behoefde dit, toen geen opzettelijke reiniging meer plaats vond, slechts een viertal malen te geschieden.

Het reinigen der electroden geschiedde door ze een tijdlang met salpeterzuur en daarna met een chroomzuur-zwavelzuur mengsel te verwarmen. Vervolgens werden de electroden met warm water behandeld en na uitspoelen met aceton gedroogd door het doorblazen van drooge lucht. Was dit zorgvuldig geschied, dan werd de te meten oplossing in het kuvet gebracht.

Een belangrijke foutenbron is gelegen in de vluchtigheid van de aceton. Behalve dat hierdoor concentratieverandering optreedt, slaat er tengevolge van de afkoeling waterdamp uit de omgeving op het gebruikte glaswerk neer. Deze vloeit gemakkelijk met de oplossing mee en kan een aanmerkelijk te lage weerstand veroorzaken.

Om deze fout zooveel mogelijk te vermijden, werd steeds zoo snel mogelijk gewerkt en werd het glaswerk zoo goed mogelijk droog gehouden.

Bij de ijking van het weerstandskuvet met oplossingen van nitrosoterephtaalaldehydzuur waren weerstandsmetingen van een groote reeks verdunningen noodig. Ten einde deze zoo nauwkeurig mogelijk te verkrijgen, werd een speciaal apparaat voor het verdunnen gekozen.

De fout in de absolute waarde van de weerstand der aldehydeoplossingen bleef bij de gebruikte voorzorgen toch nog  $\pm 5\%$ . Voor mijn onderzoek is deze fout niet van overwegend belang, daar de weerstand van de oplossing in het kuvet met veel grooter nauwkeurigheid, n.l.  $\pm 0.02\%$  bekend was. Het is alleen deze weerstand, die wij kennen moeten om de verandering van het geleidingsvermogen bij belichting te bepalen.

Door de gevolgde werkwijze is echter de invloed van de spanning op de weerstand gering geworden. Geheel verdwenen is deze invloed niet. Bij de oplossing van nitrosoterephtaalaldehydzuur bedroeg de verandering der weerstand  $\pm 3\%$  bij een variatie van de gebruikte spanning van 50 volt tot 150 volt.

Voor en na de belichting werden steeds een aantal blanco proeven genomen. Meestal was hierbij de weerstand niet constant, maar daalde. De daling was echter regelmatig, zoodat het mogelijk was er een correctie voor aan te brengen. Maximaal bedroeg deze 10% van de totale weerstandsdaling bij de belichting.

Om uit de gemeten toename van het geleidingsvermogen, zooals die door de belichting ontstaat, de hoeveelheid van het gevormde zuur te berekenen, was het noodig het geleidingsvermogen van verschillende concentraties van het aldehydzuur te bepalen. Hierbij werd ter vermindering van de hier boven uiteengezette moeilijkheden het in fig. 5 afgebeelde toestel gebruikt.

Dit toestel stelde mij in staat verschillende concentraties van het aldehydzuur te verkrijgen, zonder dat de oplossing en de aceton in aanraking kwamen met de buitenlucht. Verdamping van de aceton was daardoor niet mogelijk.

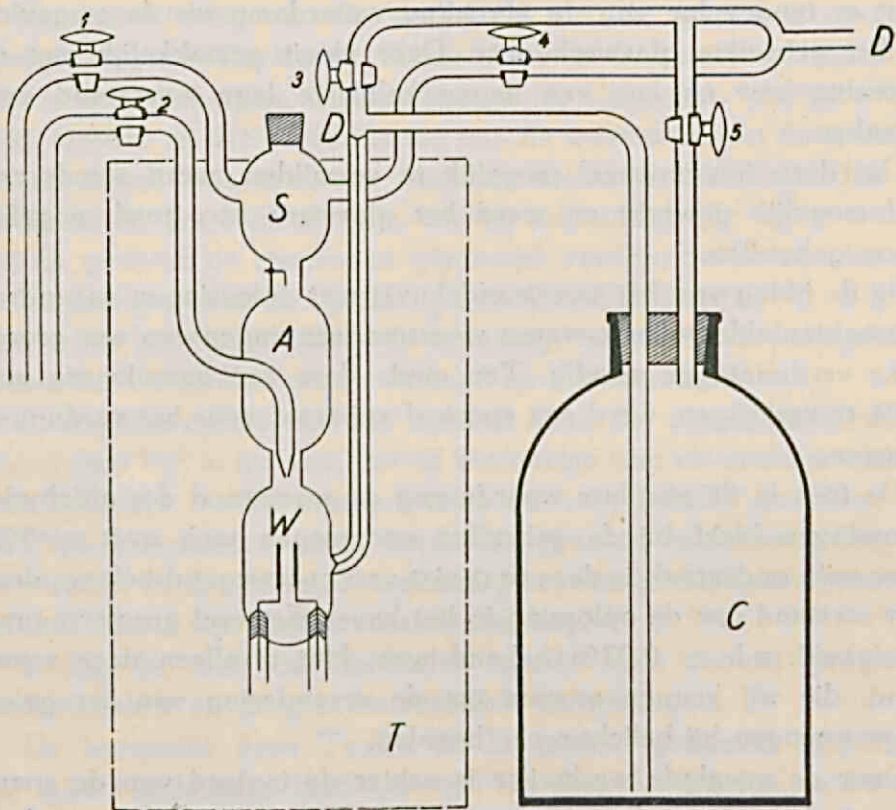


Fig. 5

Op het weerstandskuvet *W*, dat voor de weerstandsmeting bij de belichting gebruikt was, werd een reservoir *A* en spatbol *S*

gesmolten. Tusschen reservoir *A* en spatbol bevond zich een platinapunt. Het geheel was in de thermostaat *T* geplaatst en verbonden met een voorraadflesch, welke met aceton gevuld was.

De voor het overbrengen van de vloeistoffen benoodigde druk werd verkregen door bij *D* gedroogde stikstof in het toestel te persen. De stikstof werd gedroogd door haar achtereenvolgens door twee waschfleschjes met zwavelzuur, een droogtoeren met calciumchloride en langs phosphorpenoxyde te laten stroomen.

Een 0.01% oplossing van het aldehyde in aceton werd ingewogen. Deze oplossing werd gedurende zoo lange tijd in het zonlicht geplaatst, dat al het aldehyde in het zuur omgezet was.

Met de zoo verkregen oplossing werd het toestel tot aan de platinapunt gevuld.

Vervolgens werd de weerstand van de oplossing gemeten.

Ten einde deze oplossing te verdunnen werd de oplossing uit reservoir *A* vervangen door aceton.

Door openen van de kranen 4 en 2 stroomde de stikstof in het spatbolletje, waardoor de oplossing, die zich in reservoir *A* bevond, door kraan 2 weggeperst werd. Vooraf was ervoor gezorgd, dat in *D* de druk gelijk aan die van de buitenlucht was, zoodat het reservoir *A* juist tot onder de glazen punt leeggedrukt werd. Door sluiten der kranen 2 en 4 en openen van de kranen 1 en 5 werd nu aceton in het toestel gebracht. Zoodra de meniscus de platinastift bereikte, werd kraan 3 opengedraaid en kraan 5 gesloten. Gedurende eenige tijd werd nu stikstof doorgevoerd, waardoor de overtollige aceton verdampte en bovendien de vloeistof goed gemengd werd.

Het volume van het weerstandskuvet met bijbehorende capillair, door wegen bepaald, bedroeg 25.160 c.c., van het reservoir *A* met capillair 22.840 c.c.

Zoodra het toestel tot de platinapunt gevuld was werd de weerstand gemeten. Een tweetal reeksen waarnemingen werden uitgevoerd, waarbij aceton met verschillend geleidingsvermogen gebruikt werd. Voor oplossing *a* bedroeg de weerstand van de aceton in het kuvet 312.500  $\Omega$  en voor oplossing *b* 112.310  $\Omega$ .

In tabel 1 is het geleidingsvermogen van het aldehydzuur weergegeven bij verschillende concentraties. Het bedrag van het geleidingsvermogen is verkregen door het geleidingsvermogen van de aceton af te trekken van dat der oplossing. De tabel doet zien, dat de geleidingsvermogens additief zijn.



Tabel 1

Concentratie in $10^{-3}$ proc.	1	1	Gemid- delde.
	weerst. opl. in $10^{-6}$	weerst. aceton. recipr. ohm.	
	Oplossing a.	Oplossing b.	
10.00	36.504	36.578	36.541
5.24	24.043	24.080	24.061
2.75	13.985	14.012	13.998
1.44	7.499	7.505	7.502
0.75	3.954	3.966	3.960
0.40	2.028	2.034	2.031
0.21	1.058	1.066	1.062

Teneinde zekerheid te hebben, dat al het aldehyde in het zuur omgezet was, werd oplossing *b* eenige dagen langer belicht dan oplossing *a*.

Het gemiddelde van deze waarnemingen is weergegeven in fig. 6, waar het geleidingsvermogen in  $10^{-6}$  ohm uitgezet is tegen de concentratie in  $10^{-3}$  procent.

Vanaf de concentratie  $\pm 2 \cdot 10^{-3}\%$  is de kurve lineair. Het zuur is totaal gedissocieerd. Door interpolatie werd uit de bij belichting gevonden geleidingsvermogenstoename de hoeveelheid omgezette stof berekend.

Het was mogelijk, dat de oplossingen te lang belicht waren, waardoor vorming van de producten, welke bij lange belichting optreedt, plaats had kunnen vinden. Van een oplossing, welke korte tijd belicht was, werd de weerstand bij verschillende concentraties bepaald. De gevonden waarden passen zeer goed in fig. 6. Zoodat men mag besluiten, dat de vorming van andere producten nog niet opgetreden was.

Zoals reeds vermeld is, werd de stof bestraald met licht, waarvan de golflengte tusschen 3740 Å en 3251 Å gelegen is. De

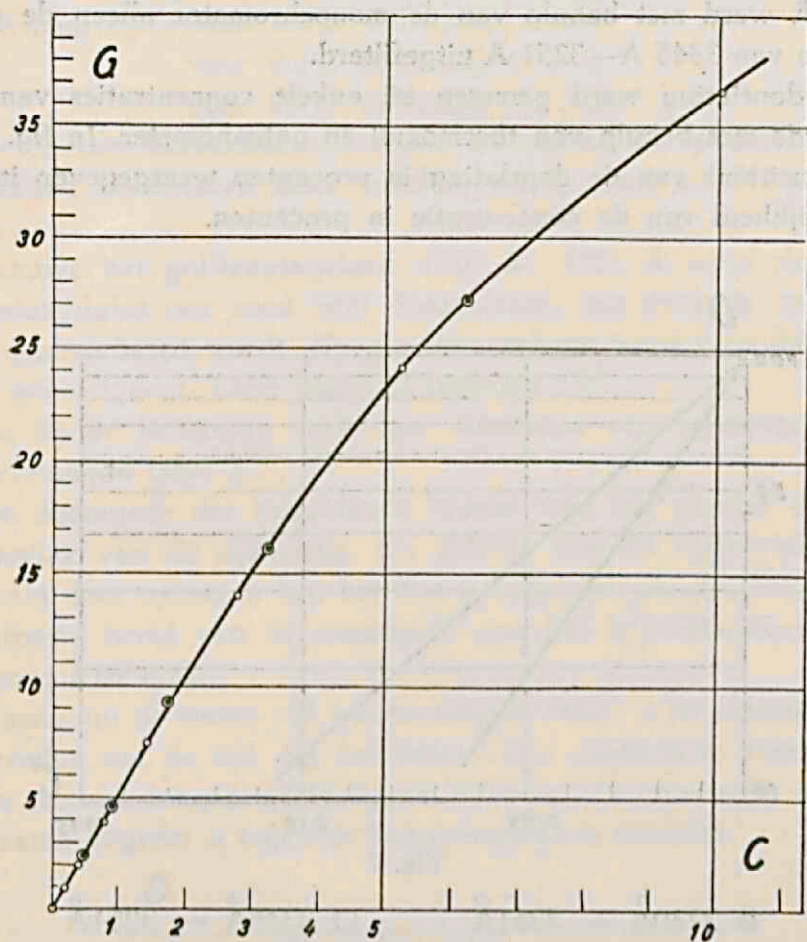


Fig. 6

- Gemiddelde.  
 ● Korter belichte oplossing.

aceton absorbeert echter ook reeds bij de golflengte 3345 Å. De aceton werkt dus voor het licht gelegen tusschen 3345 Å en 3251 Å als inwendig lichtfilter. Langendijk<sup>19)</sup> geeft de verhouding aan, die voor de lichtverdeling bij een inwendig lichtfilter bestaat. Volgens deze regel verdeelt het geabsorbeerde licht zich in redenen van de producten van de concentratie ( $c$ ) en de absorptiecoëfficiënten ( $x$ ) van de beide aanwezige stoffen.

Dus als  $c_A x_A : c_B x_B$

De absorptiecoëfficiënten van het aldehyde en de aceton werden

bepaald voor de golflengte 3345 Å—3251 Å. Achter het nikkeloxydglasfilter werd daartoe een monochromator geplaatst. Van het uit het nikkeloxydglas tredende spectraalgebied 3740 Å—3251 Å werd met behulp van de monochromator alleen de golflengten van 3345 Å—3251 Å uitgefilterd.

De doorlating werd gemeten bij enkele concentraties van het aldehyde met behulp van thermozuil en galvanometer. In fig. 7 is de logarithme van de doorlating in procenten weergegeven in afhankelijkheid van de concentratie in procenten.

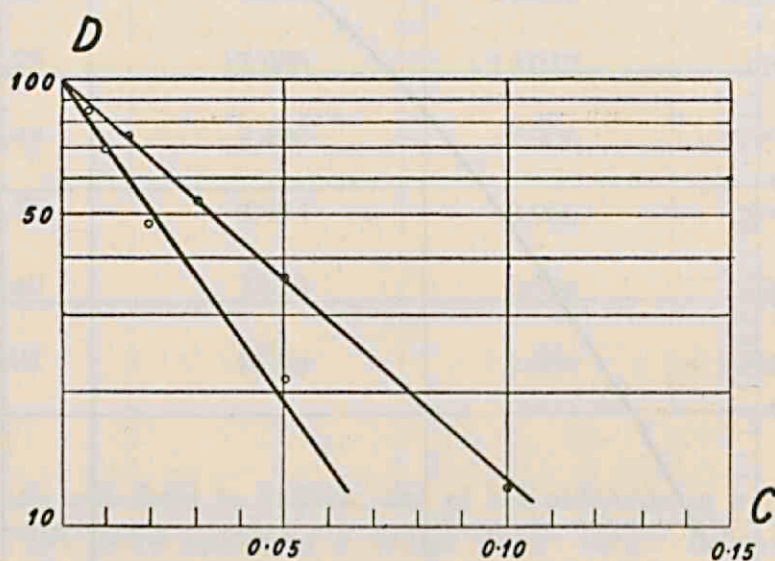


Fig. 7

● 3740 Å — 3251 Å      ○ 3345 Å — 3251 Å  
Laagdikte 0.605 c.M.

Hieruit kan men de gemiddelde absorptiecoëfficiënt berekenen. Deze bedraagt 1035. De absorptiecoëfficiënt van de aceton bepaald door meting van de doorlating door een acetonlaag, bleek 0.057 te bedragen.

In de figuur is tevens aangegeven de bepaalde doorlating voor het golflengtegebied 3740 Å—3251 Å. De uit deze rechte berekende gemiddelde absorptiecoëfficiënt bedraagt 630.

De gemiddelde absorptiecoëfficiënt is afhankelijk van de intensiteitsverdeling in het golflengtegebied, waarmede bestraald wordt. Deze verdeling verandert bij variatie van de concentratie of laagdikte van de absorbeerende oplossing. Zoodat ook de gemiddelde absorptiecoëfficiënt afhankelijk is van de concentratie en laagdikte.

Met behulp van de door Langendijk gegeven regel werd de verdeling der lichthoeveelheid tusschen aceton en opgeloste stof berekend voor de gebruikte concentraties.

Zij bedroegen voor 0.6% oplossing 1 : 43.6;  
 voor 0.3% oplossing 1 : 21.8;  
 voor 0.1% oplossing 1 : 7.2.

De hieruit berekende correcties waarmede de gemeten lichtintensiteit verminderd moet worden, waren resp. 1.2%, 2.5% en 7.5%.

Behalve het golflengtegebied 3740 Å—3251 Å werd door het nikkeloxydglas ook rood licht doorgelaten, dat door de oplossing niet geabsorbeerd wordt. De gemeten energie werd voor dit roode licht gecorrigeerd. Deze correctie bedroeg 5%.

De bij de belichting verkregen resultaten zijn weergegeven in onderstaande tabel 2.

De doorsnede der bestralende bundel was iets grooter dan het oppervlak van de oplossing. De grootte van dit oppervlak werd bepaald door uitmeten van het met behulp van een projectietoestel vergrootte beeld van de doorsnede van het belichtingskuvet. Zij bedroeg 6.07 c.M.<sup>2</sup>.

Zooals uit de eerste vijf waarnemingen blijkt, is de omzeting niet evenredig met de tijd der belichting. Een graphische voorstelling dezer waarnemingen geeft figuur 8, waar de opbrengst in 10<sup>-6</sup> grammen uitgezet is tegen de belichtingstijd in minuten.

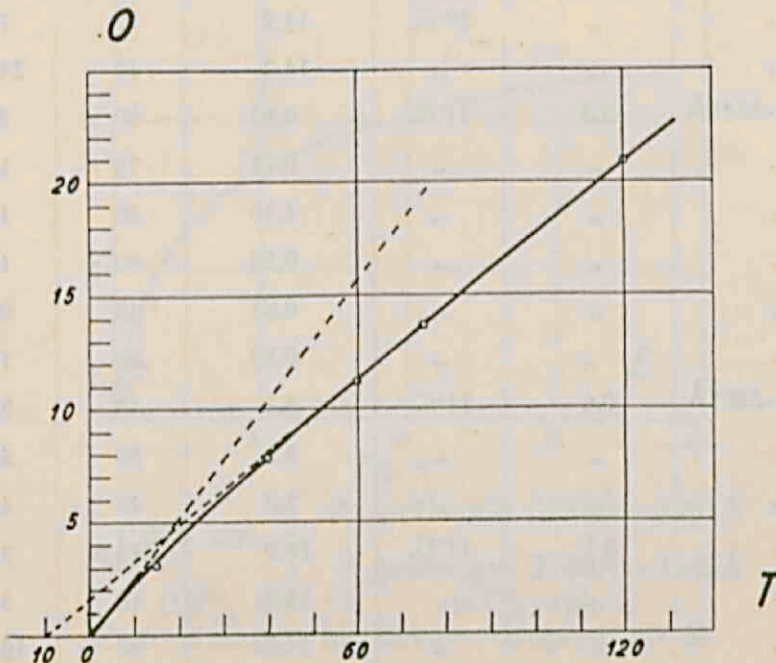


Fig. 8

Tabel 2.

Golflengte.	Concentratie in proc.	Tempe- ratuur	Energie in $10^{-5}$ Watts/cm <sup>2</sup>	Belich- tingstijd in min.	Omgezette stof in $10^{-6}$ gram.
3740Å—3251Å	0.3	11°C.	18,3	15	3.1
"	"	"	18.3	40	7.8
"	"	"	18.3	60	11.2
"	"	"	18.3	75	13.7
"	"	"	18.3	120	21.0
"	"	"	15.9	60	11.6
"	"	"	13.6	120	19.7
"	"	"	4.3	30	4.5
"	"	"	4.1	41.5	5.9
"	"	"	1.35	60	4.0
"	"	"	1.35	45	3.1
"	"	"	0.88	30	1.4
"	"	14°C.	1.35	42	2.7
"	"	"	1.0	45	1.5
"	"	16°C.	4.9	60	11.3
"	"	"	4.9	75	14.3
"	"	28°C.	14.2	12	7.0
"	"	"	14.2	40	24.0
3740Å—3345Å	0.3	11°C.	0.63	60	2.0
"	"	"	0.61	75	1.2
"	"	"	1.15	45	1.3
"	"	"	0.83	90	1.5
"	"	"	0.83	45	0.9
"	"	"	0.83	30	1.0
3740Å—3251Å	0.6	11°C.	3.1	45	5.2
"	"	"	3.1	30	3.3
"	"	"	3.3	45	4.8
"	0.1	11°C.	18.0	19,5	3.4
"	"	"	14.2	18	3.3
"	"	"	14.2	90	18.3
"	"	"	2.6	25	3.2

Met behulp van deze graphische voorstelling werd de opbrengst omgerekend op de opbrengst per uur. De gevonde waarden zijn weergegeven in figuur 9, waarin de opbrengst per uur uitgedrukt in  $10^{-6}$  grammen uitgezet is als functie van de energie in  $10^{-5}$  Watt/c.M.<sup>2</sup>

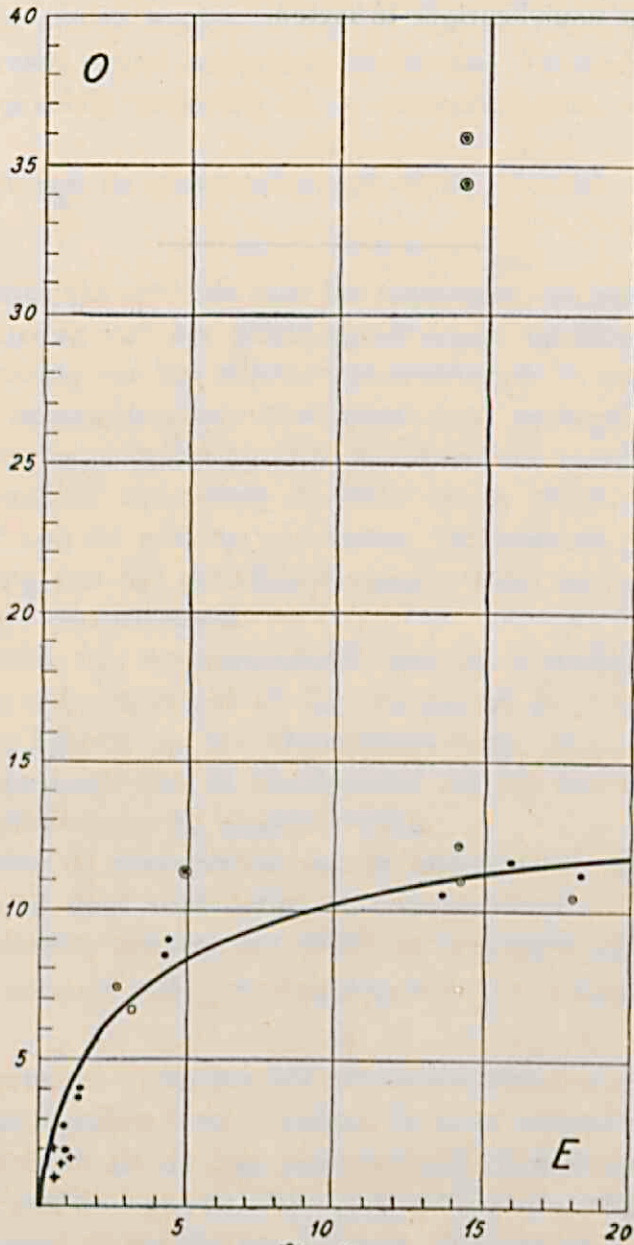


Fig. 9

0.3% opl. { • golflengte 3740Å—3251Å  
 + golflengte 3740Å—3345Å  
 0.6% opl. ○ 0.1% opl. ⊙  
 Waarnemingen bij hooger temperatuur ⊙

De getrokken lijn is een theoretische kromme.

De fouten in de waarnemingen, bij bestraling met de golflengte 3740 Å—3345 Å, zijn tengevolge van het kleine bedrag der omzettingen, dat bepaald moest worden, vrij groot. Het was mij echter niet mogelijk de grootere energie te verkrijgen, noodig om de opbrengst nauwkeuriger te meten.



## ABSORPTIE SPECTRA.

De in het vorige hoofdstuk beschreven resultaten wijzen op het aanwezig zijn van een tusschenstof. Het kwam mij daarom gewenscht voor te trachten door meting van de lichtabsorptie deze tusschenstof aan te toonen.

Zooals reeds eerder vermeld is, wordt door Tanasescu als photochemisch gevoelig molecuul bij o. nitroaldehyden een molecuul

aangenomen met de structuurformule  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ \ddot{N}-OH \\ | \\ C \\ \diagdown \\ \ddot{O} \end{array}$

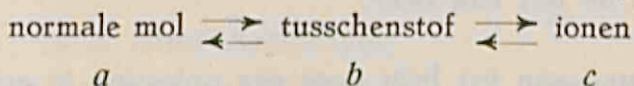
De gebruikelijke methode voor het aantoonen van een pseudozuur door een meting van het geleidingsvermogen mislukte. Werd n.l. bij een oplossing van het nitroterephthaalaldehyde in waterhoudende aceton een aequimoleculaire hoeveelheid loog gevoegd, dan kleurde de eerst kleurlooze oplossing zich bloedrood. Bij toevoegen van de juiste hoeveelheid zuur sloeg de kleur om in groen, deze groene kleur bleef ook na verloop van eenige tijd bestaan.

Een daling van het geleidingsvermogen werd na toevoegen van het zuur niet geconstateerd.

Het is echter zeer onwaarschijnlijk, dat een dergelijke ingrijpende verandering in het molecuul, als de vorming van de vier-ring is, geen invloed zou hebben op het absorptiespectrum. Door verandering van de concentratie van de tusschenstof zal dus een wijziging van het absorptiespectrum op moeten treden.

We kunnen de concentratie van de tusschenstof varieeren door verdunning en door verandering van temperatuur.

In de oplossing zouden met elkaar in evenwicht zijn



Door verdunnen verandert het evenwicht tusschen *a* en *b* alleen niet, wel dat tusschen *b* en *c*. Indien de ionen eenzelfde absorptiespectrum bezitten als de niet gedissocieerde tusschenstof, dan zal bij toetsing van de wet van Beer geen afwijking gevonden kunnen worden. Bestaat er verschil in absorptie, dan kan de absorptie niet met de Beersche wet beschreven worden. Bij dissociatie van de tusschenstof blijft de vierring bestaan. We mogen dus wel verwachten, dat de absorptiespectra van de ongedissocieerde tusschenstof en het ion identiek zullen zijn.



Temperatuurverandering heeft invloed op beide evenwichten. Indien de tusschenstof een ander absorptiespectrum bezit als de normale stof, dan zal door meting der doorlating bij verschillende temperatuur deze tusschenstof aangetoond kunnen worden.

Een onderzoek werd ingesteld naar de doorlating van het licht bij enkele temperaturen en bij verschillende concentraties van het o. nitrobenzaldehyde en het nitroterephthaalaldehyde.

#### *Bereidingswijze van o. nitrobenzaldehyde.*

Om met een zoo zuiver mogelijk product te werken, heb ik het aldehyde zelf bereid. De tusschenproducten werden zoo goed mogelijk gezuiverd.

Uitgegaan werd van kaneelzuur. Door nitratie werden hieruit de ortho- en para-nitroverbindingen verkregen, welke, door er de aethylesters van te maken, gescheiden konden worden<sup>20</sup>). Het orthonitrokaneelzuur werd met kaliumpermanganaat langzaam geoxydeerd<sup>21</sup>).

Het zoo verkregen o. nitrobenzaldehyde werd door overdistilleeren met waterdamp voorloopig gereinigd. Ter definitieve zuivering werd het aldehyde eenige malen in vacuo overgedistilleerd. Tengevolge van het voorkomen van het aldehyde in twee modificaties is het smeltpunt niet constant. Tijdens bewaren treedt verandering op. Evenals bij nitroterephthaalaldehyde bestond voor de zuiverheid van het o. nitrobenzaldehyde een vrij scherp criterium in het voldoen aan de wet van Beer. Alleen de zeer zuivere stof voldeed aan deze wet.

#### *Toetsing van de wet van Beer.*

De doorlating van het licht door een oplossing in aceton werd op de volgende wijze gemeten.

Met behulp van een lens werd het licht, afkomstig van een 6 Volts automobiel-lampje, dat met constante stroom gevoed werd, evenwijdig gemaakt. De hierachter geplaatste lens vormde een beeld van de spiraal der lamp op de eerste spleet van een dubbel-monochromator volgens van Cittert<sup>22</sup>). Een achter de monochromator geplaatst achromatisch lenzenstelsel beeldde de laatste spleet van de monochromator af op een vacuum-thermo-element. De opvallende energie werd gemeten met een termorelais-op-

stelling volgens Moll en Burger. Tusschen de beide eerste lenzen werden twee naast elkaar opgestelde kuvetten geplaatst. Deze kuvetten, waarvan het eene met aceton, het andere met de oplossing gevuld was, konden om de beurt in de lichtbundel gebracht worden.

De resultaten zijn weergegeven in figuur 10, waarin de logaritmische van de doorlating in procenten weergegeven is als functie van de concentratie in procenten.

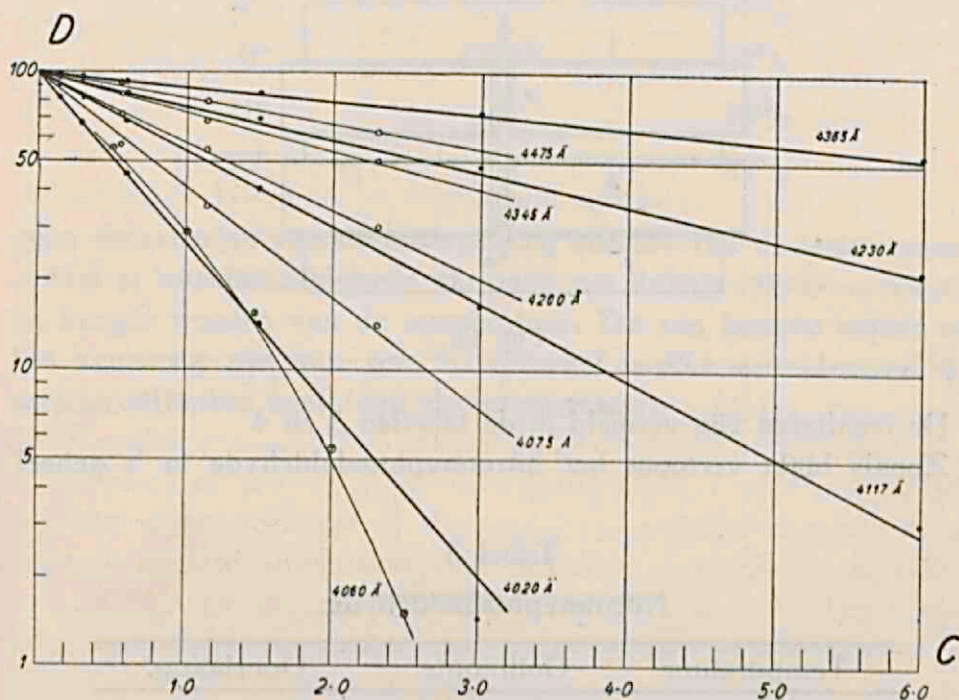


Fig. 10

- o. nitrobenzaldehyde
- nitroterephthaalaldehyde smp. 93°.4
- ⊙ nitroterephthaalaldehyde smp. 93°.2

Zooals blijkt, voldoet de zuivere stof aan de wet van Beer.

*De invloed van de temperatuur op de absorptie.*

De doorlating werd met de hierboven beschreven opstelling gemeten. Het kuvet werd zoodanig veranderd, dat de oplossing en

het oplosmiddel op een bepaalde temperatuur gebracht konden worden. De vorm van het kuvet is weergegeven in figuur 11. Het kuvet *K* bestond uit een messingplaat *P*, waarin twee gaten geboord waren. Deze gaten waren afgesloten met glazen plaatjes *A*.

De messingbuizen *B* waren aan de eene zijde verbonden met de plaat *P* en aan de andere zijde voorzien van glazen plaatjes *C*. Het geheele kuvet was in een bak *T* geplaatst, welke met water gevuld was.

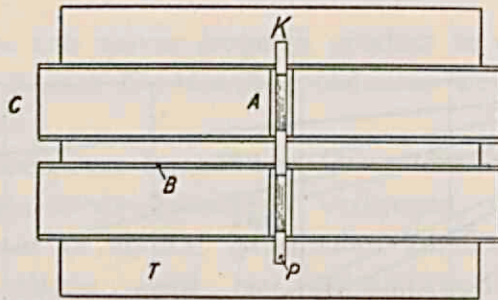


Fig. 11

De resultaten zijn vermeld in de tabellen 3 en 4.

Zooals blijkt vertoont het nitroterephthaalaldehyde in 't geheel

Tabel 3  
Nitroterephthaalaldehyde

Temperatuur.	Golflengte.	Doorlating.
1°	4325Å	87 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
10°	„	84 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
20°	„	85 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
30°	„	82 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1°	4200Å	74 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
10°	„	73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
20°	„	72 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
30°	„	73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1°	4075Å	49 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
10°	„	49 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
20°	„	51 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
30°	„	50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Tabel 4  
o. Nitrobenzaldehyde

Temperatuur.	Golflengte.	Doorlating.
0°	4475Å	67%
30°	„	78%
0°	4325Å	62%
21°	„	67%
30°	„	72%
0°	4200Å	37%
21°	„	39%
30°	„	42%

geen verandering van de absorptie bij variatie van de temperatuur.

Het o. nitrobenzaldehyde vertoont een daling van de absorptie bij hooger worden van de temperatuur. Dit zou kunnen wijzen op het aanwezig zijn van een tussenstof, welke een kleinere absorptiecoëfficiënt heeft dan de uitgangstof.

## THEORETISCH GEDEELTE.

Uit de waarnemingen, weergegeven in figuur 9, waar de opbrengst per uur uitgezet is tegen de geabsorbeerde lichtenergie, blijkt, dat de opbrengst per uur bij groote energie een eindwaarde bereikt. Vergroting der energie geeft bij constante temperatuur geen grootere opbrengst per tijdseenheid.

Een dergelijk gedrag is tot nu toe ook geconstateerd bij de belichting der photographische plaat \*), bij de bestraling der groene plantendeelen, bij de door Winther onderzochte reductie van ferrioxalaat als het gevormde ferrozout door mercurichloride ontwikkeld wordt <sup>23)</sup> en eveneens bij de door Winther bestudeerde photochemische oxydatie van joodwaterstof <sup>24)</sup>.

De oorzaak voor het niet stijgen van de omzetting bij de reductie van ferrioxalaat kan gebrek aan voldoende zuurstof bij de oxydatie zijn. Bij de oxydatie van joodwaterstof is dit zeker niet het geval. Winther geeft voor deze reactie een vrij ingewikkeld beeld.

Niet alle moleculen zouden de golflengte van het licht, waarmede bestraald werd, kunnen absorbeeren, maar alleen diegenen, die in een bepaalde toestand verkeerren. Deze toestand kan bestaan in een bepaalde energie-inhoud van het molecuul. De verschillende moleculen kunnen gedurende korte tijd in deze toestand bestaan. Bovendien onderstelde Winther, dat alleen die moleculen reageerden, welke één quant opnamen.

Wegscheider <sup>25)</sup> heeft erop gewezen, dat het constant worden van de opbrengst bij vergroting van de lichtenergie volgens de klassieke kinetika te verwachten is, indien op de photochemische primaire reactie langzaam loopende reacties volgen. Evenals bij de omzetting van o. nitrobenzaldehyde onderstelt Wegscheider, dat zich bij de lichtreactie een tusschenproduct, een geactiveerd molecuul, vormt.

De onafhankelijkheid van de snelheid der totale reactie van de lichtsterkte bij groote intensiteit berust dan daarop, dat het tusschenproduct, waarvan de concentratie de reactiesnelheid bepaalt, in het begin der belichting wel sneller gevormd wordt, dat echter

\*) Bij de belichting der photographische plaat wordt ook bij langere bestraling de omzetting niet grooter, terwijl bij de omzetting van nitroterephthaaldehyde bij langere bestraling wel grooter opbrengst verkregen wordt.

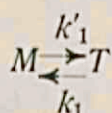
later de hoeveelheid van het tusschenproduct, dat gevormd wordt, kleiner is tengevolge van de sterk gedaalde concentratie van de uitgangsstof.

Het is duidelijk, dat bij mijn onderzoek, waar slechts zeer kleine hoeveelheden omgezet zijn, een dergelijke verklaring niet van toepassing is.

Het constant worden der opbrengst kan zijn verklaring daarin vinden, dat bij groote intensiteit de reactiesnelheid kleiner wordt tengevolge van een daling van de concentratie van een tusschenstof. We onderstellen dus, dat in de oplossing moleculen in een zekere concentratie aanwezig zijn, die na lichtabsorptie photochemisch kunnen reageeren. Deze moleculen bevinden zich in evenwicht met de andere moleculen, welke het licht thermisch absorbeeren.

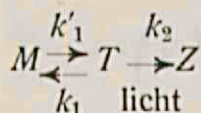
Het beeld, waartoe we zoo komen, vertoont gelijkenis met de voorstelling, welke Winther voor de joodwaterstofoxydatie geeft, terwijl ook Tanasescu<sup>3)</sup> bij de reactie der aromatische nitroaldehyden een tusschenstof onderstelt, welke photochemisch actief is.

Vóór de belichting bestaat er evenwicht tusschen de uitgangsstof  $M$  en de tusschenstof  $T$ .



Voor dit evenwicht geldt de vergelijking  $k'_1 C = k_1 c$ , waarin  $k'_1$  en  $k_1$  de beide reactieconstanten zijn,  $C$  de concentratie van de uitgangsstof en  $c$  de concentratie van de tusschenstof.

Bij belichting zet de tusschenstof  $T$  zich om in het zuur  $Z$ .



Daar slechts zeer weinig stof omgezet werd, is de concentratie van de uitgangsstof nagenoeg constant;  $k'_1 C$  mag dus als een constante ( $A$ ) beschouwd worden.

Bij belichting daalt de concentratie van de tusschenstof. Er stelt zich dan tijdens de belichting een stationaire toestand in. Na de belichting stijgt de concentratie, tot de waarde van voor de belichting bereikt is.

Voor de verandering van de concentratie van de tussenstof geldt de vergelijking

$$\frac{dc}{dt} = A - k_1 c - k_2 I c \quad (1)$$

$$c = B e^{-(k_1 + k_2 I)t} + \frac{A}{k_1 + k_2 I}$$

$$\text{Voor } t = 0 \quad c = c_0 = \frac{A}{k_1}$$

$$c_0 = B + \frac{A}{k_1 + k_2 I}$$

$$B = A \left( \frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_1 + k_2 I} \right) = \frac{A k_2 I}{k_1 (k_1 + k_2 I)}$$

$$c = \frac{A}{k_1 + k_2 I} \left[ 1 + \frac{k_2 I}{k_1} e^{-(k_1 + k_2 I)t} \right] \quad (2)$$

De totale hoeveelheid gevormd zuur

$$O = \frac{k_2 I A}{k_1 + k_2 I} \int_0^t \left( 1 + \frac{k_2 I}{k_1} e^{-(k_1 + k_2 I)t} \right) dt$$

$$O = \frac{k_2 I A}{k_1 + k_2 I} \left[ t + \frac{k_2 I}{k_1} \cdot \frac{1}{k_1 + k_2 I} \left( 1 - e^{-(k_1 + k_2 I)t} \right) \right] \quad (3)$$

Voor  $t$  groot

$$O = \frac{k_2 I A}{k_1 + k_2 I} \left( t + \frac{k_2 I}{k_1} \frac{1}{k_1 + k_2 I} \right) \quad (3a)$$

Voor  $t$  klein

$$\begin{aligned} O &= \frac{k_2 I A}{k_1 + k_2 I} \left( t + \frac{k_2 I}{k_1} t \right) \\ &= \frac{k_2 I A}{k_1 + k_2 I} \frac{t}{k_1} (k_1 + k_2 I) = \frac{k_2 I A}{k_1} t \end{aligned} \quad (3b)$$

Zoals uit fig. 8 blijkt, kan de wijze waarop de opbrengst van de tijd afhangt benaderd weergegeven worden door een kromme, waarin twee rechten met verschillende helling aanwezig zijn. De rechte voor lange tijd gaat, zoals de theorie eischt, niet door de oorsprong. De rechte voor korte tijd is door het ontbreken van

waarnemingen niet met groote nauwkeurigheid aan te geven.

Zooals reeds in de inleiding vermeld is, wijst Wegscheider<sup>9)</sup> erop, dat bij de waarnemingen van Weigert en Brodmann aan de omzetting van o. nitrobenzaldehyde de opbrengst per tijdseenheid een stijging vertoont. Wegscheider tracht dit te verklaren door te onderstellen, dat zich tijdens de belichting een tusschenproduct vormt. De concentratie van dit tusschenproduct stijgt tijdens de belichting, waardoor de omzettingssnelheid grooter wordt.

Bij mijn waarnemingen vertoont de opbrengst per uur een daling. Hetgeen blijkt uit de eerste vijf waarnemingen van tabel 2. Omge-rekend op de opbrengst per uur geven deze

Belichtingstijd in min.	15	40	60	75	120
Opbrengst per uur	12.4	11.6	11.2	10.9	10.5

Dit resultaat is geheel in overeenstemming met het hiervoor ont-wikkelde beeld van de reactie, waarbij ondersteld is, dat voor de belichting reeds een tusschenstof aanwezig is. De concentratie van deze tusschenstof daalt tijdens de belichting, waardoor de omzet-tingssnelheid kleiner wordt.

Uit vergelijking (3a) volgt, dat de omzetting per tijdseenheid

$$Q = \frac{k_1 I A}{k_1 + k_2 I} \left( 1 + \frac{k_2 I t_B}{k_1 t} \right) \quad (7)$$

waarin  $t_B = \frac{1}{k_1 + k_2 I}$

Indien  $t$  groot is ten opzichte van  $\frac{k_2 I}{k_1} t_B$  kan het tweede lid van de vergelijking verwaarloosd worden.

Uit figuur 8 blijkt, dat  $\frac{k_2 I}{k_1} t_B$  10 minuten bedraagt.

Bij de afleiding van de afhankelijkheid van de opbrengst per uur van de geabsorbeerde energie is ter vereenvoudiging ondersteld, dat verwaarloozing van het tweede lid geoorloofd is.

Aangenomen is dus, dat de stationaire toestand zich bij belich-ting voldoende snel instelt.

$$Q = \frac{A k_2 I}{k_1 + k_2 I} \quad (7a)$$



Bij de tot hertoe gegeven beschouwingen is de absorptie van het licht in de bestraalde oplossing niet in aanmerking genomen. Wij zullen dit thans doen.

De lichtintensiteit  $I$  op een afstand  $x$  in de oplossing is, als  $I_0$  de opvallende intensiteit en  $a$  de absorptiecoëfficiënt voorstelt gegeven door de formule:

$$I = I_0 e^{-x a}$$

Voor elk volume-element  $dx$  kan nu de beschouwing, gelijk die hierboven ontwikkeld is, toegepast worden. Men krijgt de in elke laag omgezette hoeveelheid stof, door  $I$  door  $I_0 e^{-x a}$  te vervangen.

De totaal omgezette hoeveelheid stof wordt voorgesteld door

$$Q = A k_2 I_0 \int_0^d \frac{e^{-x a}}{k_1 + k_2 I_0 e^{-x a}} dx$$

waarbij  $d$  door  $\infty$  mag worden vervangen daar er geen licht meer uit de laag treedt.

Dan is

$$Q = \frac{A}{a} \lg \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} I_0 \right) \quad (8)$$

De op pag. 42 getrokken conclusie omtrent de richting der raaklijn blijft hierdoor ongewijzigd.

Indien wij  $Q$  naar  $I_0$  differentieeren, verkrijgen wij

$$\frac{dQ}{dI_0} = \frac{A k_2}{k_1 a} \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} I_0} \quad (9)$$

$$\text{voor } I_0 \text{ klein } \frac{dQ}{dI_0} = \frac{Ak_2}{ak_1} \quad (9a)$$

$$\text{voor } I_0 \text{ groot } \frac{dQ}{dI_0} = 0 \quad (9b)$$

Zoals uit fig. 9 blijkt, voldoen de waarnemingen aan de door de vergelijkingen (9a) en (9b) gestelde eischen.

Door een juiste keuze van de constanten  $\frac{A}{a}$  en  $\frac{k_2}{k_1}$  is het mogelijk met vergelijking (8) de waarnemingen te beschrijven. De getrokken lijn in fig. 9 stelt deze theoretische kromme voor, waarbij

$$\frac{A}{a} = 2.57 \cdot 10^{-6} \text{ gram per uur en}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ Watt/c.M.}^2$$

Welke getallen door geschikte numerieke aanpassing verkregen werden.

Met behulp van de bepaalde absorptiecoëfficiënt 630 kan de waarde voor  $A$  berekend worden. Deze bedraagt  $16.1 \cdot 10^{-4}$  gram per uur.

De maximale lichtopbrengst werd berekend met formule (9a).

In het begin der belichting worden per molecuul gevormd zuur ongeveer tien (9.3) lichtquanten geabsorbeerd.

Bij bestraling met licht van het golflengtegebied 3740 Å—3345 Å zou tengevolge van een kleinere absorptiecoëfficiënt de opbrengst grootter moeten zijn dan bij bestraling met het golflengtegebied 3740Å—3251Å. Door de kleinere absorptiecoëfficiënt wordt echter de lichtverdeling tusschen uitgangsstof en tusschenstof veranderd. De tusschenstof absorbeert minder licht bij bestraling met licht met kleine absorptiecoëfficiënt dan met licht, welke een groote absorptiecoëfficiënt bezit.

Zoals uit figuur 9 blijkt, is de opbrengst voor beide golflengtegebieden gelijk.

Ook de waarnemingen, uitgevoerd bij een hogere temperatuur, wijzen erop, dat niet de uitgangsstof reageert maar een tusschen-

stof. Door verhooging der temperatuur wordt de concentratie van de tusschenstof vergroot. Daardoor kan bij grootere intensiteit een grootere opbrengst verkregen worden. Tevens heeft tengevolge van de verschuiving van het evenwicht een verandering van de lichtverdeeling tusschen uitgangsstof en tusschenstof plaats ten gunste van de tusschenstof.

Zooals uit figuur 9 blijkt, is de opbrengst kleiner dan uit de beginhelling van de theoretische kromme zou volgen. Bij een voldoende verschuiving van het evenwicht zou verwacht worden, dat de opbrengst grooter zou zijn.

Hieruit volgt dus, dat de verschuiving van het evenwicht bij verhooging van de temperatuur vrij klein is.

Dit feit kan de oorzaak zijn, dat bij verhooging van de temperatuur geen verandering van de doorlating van het licht geconstateerd werd.

Aangetoond is, dat niet de uitgangsstof zelf reageert, maar een tusschenstof.

De metingen van de lichtabsorptie bij verandering van de temperatuur bij het o. nitrobenzaldehyde wijzen erop, dat deze tusschenstof een kleinere absorptiecoëfficiënt zou bezitten dan de uitgangsstof.

---

## ENKELE BESCHOUWINGEN OVER DE PRIMAIRE REACTIE.

### *Inleiding.*

Omtrent de aard van het primaire photochemische proces hebben zich in hoofdzaak twee voorstellen gevormd.

Volgens Stern en Volmer<sup>26)</sup> zou de primaire reactie bestaan in een overgang van het molecuul uit een normale in een aangeslagen toestand. Secundaire reacties treden dan op na botsing van het aangeslagen molecuul met andere moleculen. Daarentegen onderstellen Warburg<sup>27)</sup> en Nernst<sup>28)</sup>, dat de primaire reactie bestaat in een dissociatie van het molecuul.

Het door Bodenstein<sup>29)</sup> ontwikkelde beeld, dat het vrij worden van een electron de primaire reactie zou zijn, bleek onhoudbaar. Ook Weigert<sup>30)</sup> onderstelde een dergelijk proces, waarbij echter geen vrije uittreding van het electron plaats behoefde te vinden, maar een overgang tusschen twee groepen van het molecuul.

De voorwaarde hiervoor zou gegeven zijn door de speciale bouw van de moleculen, door de ruimtelijke oriëntering en door hun wederkeerige electrostatische beïnvloeding.

Voor geen enkele photochemische reactie is bewezen, dat de primaire reactie zou bestaan in een vrij worden van een electron. Hoewel men over de configuratie van dergelijke ingewikkelde moleculen niets zekers weet, is het toch wel zeer de vraag of de geabsorbeerde energie voldoende is om een electron vrij te maken. Door Scheibe<sup>31)</sup> is het absorptiespectrum der halogeenionen in oplossing in het Schumann-ultraviolet onderzocht. Deze onderzoekingen toonen aan, dat voor deze absorptie aansprakelijk was de dissociatie van het ion in het molecuul en een electron.

Wegscheider gebruikt voor de aanduiding van de primaire reactie de algemeene uitdrukking activeering.

Bij het door Tanasescu<sup>3)</sup> ontwikkelde beeld zou een *OH* groep overgaan van het stikstofatoom naar het koolstofatoom. Aan deze reactie kan echter nog een primair proces voorafgaan.

Bij de beslissing, welke de primaire photochemische reactie is, kan een onderzoek van het absorptiespectrum van de stof in gasvormige toestand ons in vele gevallen helpen<sup>32)</sup>.

Een drietal absorptiespectra kunnen onderscheiden worden,

spectra, welke bestaan uit scherpe banden met fijnstructuur, continue spectra en z.g. predissociatie spectra.

De eerste kunnen verwacht worden, indien de primaire reactie bestaat in een aanslaan van het molecuul.

Een continu absorptiespectrum wijst op een primaire photochemische dissociatie van het molecuul, waarbij beide deelen met kinetische energie uit elkaar gaan.

Ook bij het predissociatiespectrum, welke uit diffuse banden zonder rotatiestructuur bestaat, moet dissociatie verwacht worden. Naast een aangeslagen toestand van het molecuul is een gedissocieerde toestand met dezelfde energie-inhoud mogelijk, beantwoordende aan een andere grondtoestand. Beide toestanden zijn aan elkaar gekoppeld. De mate van koppeling is tevens een maat voor de dissociatie<sup>33</sup>).

Het absorptiespectrum werd onderzocht van ortho, meta, para-nitrobenzaldehyde en nitroterephthalaldehyde.

Meta en para-nitrobenzaldehyde werden uit de handel betrokken. Na omkristalliseeren uit water werd een voldoende zuiver preparaat verkregen. Smeltpunt resp. 58° en 106°.

#### *Methode.*

Als lichtbron werd gebruikt een wolframspiraallampje, voorzien van een kwartsvenster. Door sterke overbelasting van het lampje was het mogelijk het spectrum tot 2700 Å te fotografeeren.

De absorptiebuis bestond uit een 60 c.M. lange glazen buis met een doorsnede van 2.5 c.M. Aan beide uiteinden was met rijwiellak een kwartsplaatje aangemoffeld. De absorptiebuis was geplaatst in een thermostaat, welke op 0.1° C. constant gehouden werd.

De constructie der doorvoering door de wand van de thermostaat is weergegeven in figuur 12.

Met behulp van de wartel *W* kon een messingbuis *B* tegen het kwartsvenster van de absorptiebuis *A* geschroefd worden. De messingbuis was in de wand van de thermostaat bevestigd met de kurk *K*. Teneinde lekken te voorkomen was om deze kurk een rubberband *C* aangebracht en was onder de wartel *C* een rubberring *R* geplaatst.

Het bleek noodzakelijk ter vermijding van neerslaan der stof op de kwartsvensters, deze op een circa  $30^{\circ}$  hogere temperatuur te

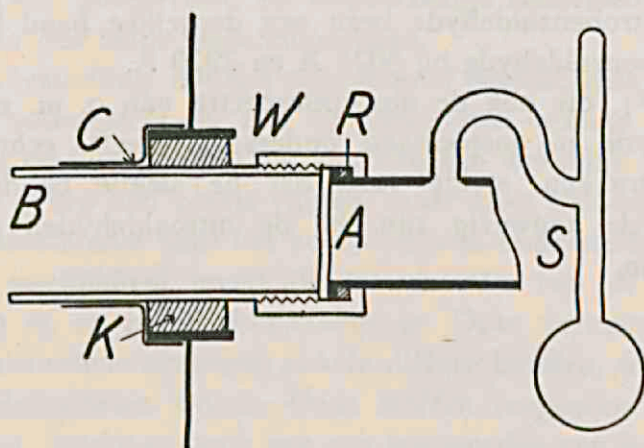


Fig. 12

houden dan de buis. Dit werd bereikt door het aanbrengen van een draadwikkeling om de wartel, waardoor een elektrische stroom gevoerd werd.

Als spectrograaf werd voor *o.*, *m.* en *p.* nitrobenzaldehyde een Fuess kwartsspectrograaf *C* gebruikt, terwijl het absorptiespectrum van nitroterephthaalaldehyde opgenomen werd met een Hilger kwartsspectrograaf *E1* met grooter oplossend vermogen.

De gebruikte plaatsoort was Ilford Special Rapid H en D 400.

Na ontvetten der buis werd deze met water uitgespoeld en ontgast door ze een tijdlang in hoog vacuum op een temperatuur van  $100^{\circ}$  te verhitten.

Nadat de stof in het bolletje *S* gebracht was, werd de buis gepompt en afgesmolten.

Met behulp van een lens werd een evenwijdige bundel licht door de absorptiebuis gezonden. Een tweede lens kneep de bundel samen op de spleet van de spectrograaf.

### Resultaten.

De absorptiespectra van *o.* nitrobenzaldehyde en nitroterephthaalaldehyde bleken ook bij de laagste drukken volledig continu te zijn. Het *m.* en *p.* nitrobenzaldehyde vertoonde, behalve een continue absorptie, diffuse banden, welke ongeveer 25 Å breed zijn en waarin de fijnstructuur ontbreekt.

Meta nitrobenzaldehyde bezit een dergelijke band bij 2950 Å, para nitrobenzaldehyde bij 3025 Å en 2920 Å.

Purvis<sup>34)</sup>, die ook de absorptiespectra van *o.*, *m.* en *p.* nitrobenzaldehyde in gastoestand onderzocht heeft, echter bij veel hogere drukken, stelde vast, dat de smalle banden, die bij benzaldehyde aanwezig zijn, bij de nitroaldehyden geheel verdwenen zijn.

### Discussie.

Naar aanleiding van de hiervoor gehouden beschouwingen zou uit het feit, dat de absorptiespectra van *o.* nitrobenzaldehyde en nitroterephthaalaldehyde continu zijn, besloten moeten worden, dat de primaire reactie bestaat in een dissociatie van het molecuul.

Welke zijn echter de dissociatieproducten? Een vraag, welke moeilijk te beantwoorden is, aangezien niet de stof zelf, maar een tussenstof reageert.

Bezit deze stof een gewone nitrogroep, dan is er alle reden om te onderstellen, dat een zuurstofatoom vrij gemaakt wordt. Zoowel in stikstofdioxyde als in vele organische nitroverbindingen blijkt een zuurstofatoom vrij los gebonden te zijn.

Bij bestraling van stikstofdioxyde met licht van een golflengte kleiner dan 3650 Å dissocieert dit in stikstofoxyde en een zuurstofatoom<sup>35)</sup>. Ook bij aliphatische nitroverbindingen wordt bij bestraling zuurstof vrijgemaakt<sup>36)</sup>. Aromatische nitroverbindingen kunnen onder bepaalde omstandigheden als oxydatiemiddel werken.

Aan een werkelijk vrij worden van het zuurstofatoom kan bij de omzetting van *o.* nitrobenzaldehyde en nitroterephthaalaldehyde niet gedacht worden. In dat geval zouden nog andere producten gevormd moeten worden, zooals op blz. 23 uiteengezet is.

Echter noch bij de omzetting van *o.* nitrobenzaldehyde, noch bij nitroterephthaalaldehyde zijn deze producten aangetoond \*).

Analoog aan de gedachtengang van Weigert bij de afsplitsing van een electron zou geen vrij worden van het atoom plaats behoeven te vinden, maar zou een overgang van het zuurstofatoom van de nitrogroep naar de aldehydgroep mogelijk zijn. De oorzaak voor al of niet vrij worden van het zuurstofatoom zou gelegen zijn in een speciale groepeerings- en wederkeerige beïnvloeding van de krachtvelden der beide molecuulgroepen.

Bij de onderstelling, dat een tusschenstof bestaat, gelijk deze door Tanasescu voorgesteld is, zou de dissociatie bestaan in het afsplitsen van de *OH* groep. Ook hier kan een werkelijk vrij worden van de *OH* groep niet plaats vinden, maar moet ook een overgaan van het stikstofatoom naar het koolstofatoom ondersteld worden.

Grootere moeilijkheid levert de interpretatie van de absorptiespectra van *m.* en *p.* nitrobenzaldehyde. Deze vertoonen behalve een zwakke continue absorptie enkele diffuse banden, welke op een predissociatiespectrum wijzen. Deze stoffen reageeren echter niet bij bestraling, zoodat er noch van een vrij worden van het zuurstofatoom, noch van een overgang sprake kan zijn.

Het onderdrukken van de vorming van banden met fijnstructuur is een algemeene eigenschap van de nitrogroep. Ook nitrobenzol vertoont een absorptiespectrum met diffuse banden.

---

\*) Door Bamberger is bij de omzetting van *o.* nitrobenzylalcohol door het licht naast andere producten wel de vorming *o.* nitrosobenzylalcohol en *o.* nitrobenzaldehyde aangetoond.



- 1) Ber. 34, 2040, (1901); 35, 1992, (1902).
- 2) Ber. 37, 3425 (1905).
- 3) Bull. Soc. Chim. de France (4), 39, 1443, (1926).
- 4) Journ. Chem. Soc. 125, 1218 (1924).
- 5) Monatsh. f. Chem. 33, 1305, (1912); Ber. 46, 1628, 2175, (1913).
- 6) Diss. Berlijn. 1914. Ber. 46, 1207, 1884, (1913).
- 7) Zeitschr. phys. Chem. 120, 24, (1926).
- 8) Zeitschr. phys. Chem. 120, 125, 127, (1926).
- 9) Monatsh. f. Chem. 52, 236, (1929).
- 10) O. Kriegl. Ber. 47, 1629, (1914).
- 11) Journ. f. prakt. Chem. 84, 827, (1912).
- 12) Zeitschr. phys. Chem. 127, 297, (1927).
- 13) H. C. Burger, P. H. v. Cittert. Zeitschr. f. Physik 66, 210, (1930).
- 14) Amsterdam. Proceedings 24, 239, (1921).
- 15) J. B. Buys. Diss. Utrecht. 51, (1930).
- 16) W. Löw, Ann. 231, 364, (1885).
- 17) Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2403, 2415, (1916).
- 18) J. Livingston, R. Morgan, O. M. Lammert. Journ. Am. Chem. Soc. 45, 1692, (1923).
- 19) Diss. Delft. 75, (1926).
- 20) F. Beilstein, A. Kuhlberg, Ann. 163, 126, (1872).  
E. Fischer, H. Kuzel, Ann. 221, 265, (1885).
- 21) A. Einhorn. Ber. 17, 119, (1884).
- 22) Revue d'Optique 2, 57, (1923); 5, 293, (1926).
- 23) Zeitschr. f. wiss. Photographie 8, 135 (1910).
- 24) Zeitschr. phys. Chem. 108, 257, (1924).
- 25) Monatsh. f. Chem. 51, 43, (1929).
- 26) Zeitschr. f. wiss. Photographie 19, 275, (1920).
- 27) Zeitschr. Elektrochem. 26, 54, (1920); 27, 133, (1921).
- 28) Zeitschr. Elektrochem. 24, 335, (1918).
- 29) Zeitschr. phys. Chem. 85, 329, (1913).
- 30) Zeitschr. f. Physik 14, 395, (1923).
- 31) Zeitschr. phys. Chem. B. 5, 355, (1929).
- 32) J. Franck. Zeitschr. phys. Chem. 120, 144, (1926).
- 33) R. L. de Kronig. Zeitschr. f. Physik, 50, 347, (1928);  
K. F. Bonhoeffer en L. Farkas, Zeitschr. phys. Chem. 134, 337,  
(1927).
- 34) J. E. Purvis en N. M. Mc Cleland, Journ. Chem. Soc. 103, 1088, (1913).
- 35) R. G. W. Norrish. Journ. Chem. Soc. 761 (1927); 1159, 1604, (1929).
- 36) O. Baudisch. Ber. 45, 1771, (1912).

## STELLINGEN.

### I.

De onderstelling, dat bij rekking van caoutchouc en getah-pertja oriëntatie van de deeltjes optreedt, stelt ons in staat de elastische eigenschappen van deze stoffen te begrijpen.

A. W. K. de Jong. Chem. Weekblad 28, 604 (1931).

### II.

Plaskett heeft ondersteld, dat de levensduur van een aangeslagen atoom anders is naarmate de golflengte, die het absorbeert of emiteert, dichterbij de eigenfrequentie ligt. Voor deze ad hoc ingevoerde onderstelling geeft de natuurkunde geen steun.

Monthly Notices R.A.S. 91, 870. (1931).

### III.

Het oplossendvermogen van een microscoop is principieel te vergrooten door meting van de intensiteit van het verkregen beeld.

### IV.

De toepassing van hars en harsolie bij elektrische kabels en transformatoren moet ontraden worden.

### V.

Ter bepaling van het atoomgewicht verdient de optische methode de voorkeur.

O.a. F. W. Aston Proc. Royal. Soc. 132, 487, (1931).

### VI.

Het is niet geoorloofd de oxydatiesnelheid van mineraalolie te meten door bepaling van de verandering van de druk van de boven de olie aanwezige zuurstof.

M. v. Rysselberge, Chimie et Industrie 1. (1929).

### VII.

Het is van groot belang, dat niet alleen mechanische maar ook chemische hulpmiddelen bij een fabricage-proces voortdurend gecontroleerd worden.

Ketelwater — Transformatorolie.















