

Titanborid, das noch nicht näher untersucht wurde, scheint sehr schwer schmelzbar zu sein; man kann den Lichtbogen mit Elektroden aus einem gepreßten Gemenge von Titanmetall und Bor mit 80 Amp. bei 32 Volt ca. 5 Min. brennen lassen, ohne daß Schmelzen oder merkliche Zerstäubung eintritt. Erst mit 150 Amp. bei 72 Volt zerstäubt die positive Elektrode stark, indem sich zugleich Kügelchen bilden, die an der Bruchfläche schönen Metallglanz zeigen<sup>1)</sup>.

Frl. Dr. v. Wrangell und Hrn. Dr. H. Baumhauer, die mich bei den Versuchen mit Zirkoniumborid bzw. Wolframborid unterstützt haben, danke ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung.

Straßburg, Anorg. Abteilung d. Chem. Instituts d. Universität.

#### 146. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer: Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure.

(Eingegangen am 29. März 1913.)

Von Ciamician und Silber, den erfolgreichen Bearbeitern der organischen Lichtreaktionen, wurde die photochemische Umwandlung des *o*-Nitro-benzaldehydes in *o*-Nitroso-benzoesäure entdeckt<sup>2)</sup>, das Reaktionsprodukt identifiziert und überhaupt die qualitative Seite der Reaktion klargelegt.

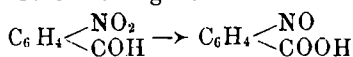
Sie quantitativ zu erforschen, hatten wir uns zur Aufgabe gemacht und waren schon längere Zeit damit beschäftigt, eine geeignete Analysenmethode auszuarbeiten, als eine Untersuchung über denselben Gegenstand von A. Kailan<sup>3)</sup> erschien. Da diese Arbeit einerseits darauf Anspruch macht, als eine quantitative zu gelten, andererseits aber diese Messungen modernen photochemischen Ansprüchen nicht genügen können, so sahen wir uns veranlaßt, unsere Untersuchung in der beabsichtigten Richtung fortzusetzen. Wir wollen schon jetzt einen Teil unserer Resultate veröffentlichen und am Schlusse kurz auf die Kailansche Arbeit, soweit sie dieselbe Reaktion berührt, eingehen.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von M. Koestlein.

<sup>2)</sup> B. 34, 2040 [1901].

<sup>3)</sup> Sitz.-Ber. Kais. Akad. d. Wiss. Wien 121, Juli 1912; Ch. Z. 1913, I, 621.

## Die quantitative Untersuchung der Reaktion



bietet ein besonderes Interesse, weil sie als eine sehr einfache isomere Umlagerung zu betrachten ist. Andererseits kann man sich den Vorgang durch Reaktion zweier Gruppen mit einander zustande gekommen denken, welche in einem Molekül vereinigt sind. Außerdem ist die Reaktion ein typischer Repräsentant der »spezifischen Lichtreaktionen«<sup>1)</sup>, welche bis jetzt noch in keinem Fall einer umfassenden quantitativen Untersuchung unterzogen worden sind.

Durch die Versuche von Ciamician und Silber ist festgestellt worden, daß der Vorgang glatt nach der obigen Gleichung verläuft, falls man nicht in alkoholischen Lösungen arbeitet, da in diesem Fall eine teilweise Veresterung der entstehenden Säure eintritt. Wir stellten noch durch einen besonderen Versuch fest, daß neben der intramolekularen Oxydation der Aldehydgruppe eine weitere Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht stattfindet. Zu diesem Zweck wurde eine 1-proz. Lösung von *o*-Nitro-benzaldehyd in Aceton 2 Stunden lang in den früher beschriebenen Schüttelapparaten<sup>2)</sup> den Strahlen einer Quarz-Quecksilberbogenlampe ausgesetzt und mit Luft geschüttelt und dabei keine merkliche Volumenabnahme beobachtet. In dieser Zeit hatte sich der Aldehyd zu 18.9% in *o*-Nitroso-benzoesäure umgewandelt. Experimentell war dies von Vorteil, da es nicht nötig war, die Luft auszuschließen. Zur quantitativen Verwertung der Resultate war es wichtig, in homogenen Lösungen zu arbeiten, und es mußte die Wahl des Lösungsmittels entsprechend getroffen werden.

Da die *o*-Nitroso-benzoesäure in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, fällt sie schon nach kurzer Belichtung aus, wobei sie sich hauptsächlich an den Gefäßwandungen festlegt und hierdurch die Lichtverhältnisse in ganz undefinierbarer Weise verändert. Aus diesem Grunde waren Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Phenetol, Anisol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff nicht zu verwenden. Beim Sieden ist die Löslichkeit natürlich größer, es tritt jedoch nach kurzer Belichtung Zersetzung und Braunfärbung ein. Nicht anders war es bei Lösungen in Acetophenon, benzoesaurem Äthyl, Essigäther und Eisessig. Am meisten befriedigte Aceton als Lösungsmittel, in welchem auch bei einer Säurekonzentration von 0.3% ein Niederschlag nicht auftritt. Daher wurde Aceton als Lösungsmittel für alle folgenden Versuche benützt.

<sup>1)</sup> Weigert, Einteilung photochemischer Reaktionen, Z. f. wiss. Phot. 10, 1 [1911].

<sup>2)</sup> Weigert, B. 43, 164 [1910]; Nernst-Festschrift 1912, S. 464.

## Analysenmethode.

Um die *o*-Nitroso-benzoesäure bequem neben *o*-Nitro-benzaldehyd ohne vorherige Trennung quantitativ zu bestimmen, wurde zuerst die Bestimmung der Nitrosogruppe nach Clauser und Schweyzer<sup>1)</sup> in einem etwas modifizierten<sup>2)</sup> Apparat versucht. Nach dieser Methode wird die Nitrosogruppe mit Phenylhydrazin reduziert; leider wurde jedoch dabei auch die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen.

Am aussichtsreichsten erschien die acidimetrische Bestimmung der *o*-Nitroso-benzoesäure durch Titration mit alkoholischem Kali zu sein, eine Methode, die auch Kailan angewandt hat. Zunächst konnte festgestellt werden, daß bei Verwendung von Phenolphthalein und Lackmus der Farbumschlag in den acetonischen Lösungen sehr unscharf ist, außerdem störte die grüne Eigenfärbung der Säure die Feststellung des Neutralitätspunktes. Es wurde deshalb zu einem Indicator gegriffen, der in absolut acetonischen Lösungen manchmal von Vorteil sein kann. Wenn man bei Gegenwart von Fluorescein bei blauem Licht titriert, ist der Neutralpunkt durch das Auftreten der gelben Fluoreszenz auch bei gefärbten Lösungen sehr scharf zu erkennen. Außerdem wurde mit den beiden von Hewitt<sup>3)</sup> für alkoholische und acetonische Lösungen vorgeschlagenen Indicatoren: *p*-Nitrobenzol-azo- $\alpha$ -naphthol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$  und Nitrosulfo-benzol-azo- $\alpha$ -naphthol,  $\text{NO}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ , Versuche angestellt. Alle diese Indicatoren erwiesen sich jedoch als unbrauchbar zur Titration der *o*-Nitroso-benzoesäure, da bekannte Lösungen, die aus analysierten Präparaten hergestellt waren, keine stimmenden Analysenresultate ergaben. Aus diesem Grunde sind auch offenbar die von Kailan mitgeteilten Titrations-Resultate nicht als eine quantitative Darstellung der Versuche zu betrachten. Wahrscheinlich ist die Ursache für das Versagen dieser Analysenmethoden in der bei Nitrosoderivaten häufig beobachteten Polymerisation zu suchen.

Ein weiterer Grund für die Unbrauchbarkeit der Titrations-Methoden war die Tatsache, daß auch die unbelichteten reinen Acetonlösungen und die Lösungen von *o*-Nitro-benzaldehyd schon Bruchteile eines Kubikzentimeters von 0.1-n. Alkali verbrauchten, wie auch schon von Kailan für die Alkohol- und Benzollösungen angegeben wurde, und daß die durch die Belichtung hervorgerufene Säurebildung in der Größenordnung dieser Korrekturen lag. Auch ganz reines aus der

<sup>1)</sup> B. 34, 889 [1901]; 35, 4280 [1902].

<sup>2)</sup> S. die demnächst erscheinende Dissertation von L. Kummerer.

<sup>3)</sup> The Analyst 33, 85 [1908].

Bisulfidverbindung abgeschiedenes Aceton war bei der Titration nicht vollständig neutral.

Es wurde daher der Gehalt der Aceton-Lösungen durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. Da jedoch die elektrolytische Dissoziation der *o*-Nitroso-benzoesäure in absolut acetonischer Lösung sehr gering ist, wurden zu jeder Messung je 5 ccm aus der Versuchslösung herauspipettiert und mit 20 ccm Leitfähigkeitswasser versetzt. Dieses Verdünnungsverhältnis erwies sich als besonders empfindlich für kleine Konzentrationsänderungen der Säure. Es wurde daher eine empirische Kurve empirisch ermittelt, welche die Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration der *o*-Nitroso-benzoesäure angab, und mittels dieser Kurve wurden unbekannte Konzentrationen aus der gemessenen Leitfähigkeit bestimmt. Diese Methode erwies sich auch sehr unempfindlich gegen geringe Verunreinigungen des Acetons, so daß mit dem gewöhnlichen käuflichen Aceton gearbeitet werden konnte <sup>1)</sup>.

#### Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle wurde wie bei den früheren Versuchen des einen von uns eine Quarz-Quecksilberlampe verwendet, die mit 140 Volt und ca. 3.5 Amp. brannte <sup>2)</sup>. Die Versuchsgefäße bestanden aus Leyboldschen Trögen aus Spiegelglas welche zur Verringerung der Verdunstung des Lösungsmittels mit aufgeschliffenen Glasplatten bedeckt waren. Es wurden in der Regel drei identische prismatische Tröge von den inneren Dimensionen  $80 \times 25 \times 25$  mm verwendet, die neben einander standen und durch schwarzes Papier von einander getrennt waren. Die Vorderwand war 23 cm von dem Brennerrohr der Lampe entfernt, und in dem Zwischenraum war in allen Fällen zur Abschirmung der Wärmestrahlen ein großes Wasserfilter aufgestellt, das von fließendem Wasser durchströmt war. Die Strahlung hatte daher 210 mm dicke Spiegelscheiben und eine 3.5 cm dicke Wasserschicht zu durchstrahlen. Es wurde damit erreicht, daß die Temperatur in den Bestrahlungsgefäßen auch bei stundenlang dauernden Versuchen nicht die Zimmertemperatur  $17.5-20^\circ$  überschritt, und daß außer den sichtbaren Strahlen des Quecksilberbogens nur die ultraviolette Liniengruppe bei  $365 \text{ m}\mu$  in merklicher Intensität in die Lösungen eindringen konnte. Zur quantitativen Verwertung der Resultate war diese Beschränkung des ultravioletten Gebietes von Vorteil. Außer dem Wasserfilter konnten in den Strahlengang Filtertröge mit einer Flüssig-

<sup>1)</sup> Betr. nähere Einzelheiten über die Versuche vergl. die demnächst erscheinende Dissertation von L. Kummerer.

<sup>2)</sup> Weigert. B. 42, 851 [1909].

keitsdicke von 1 cm eingeschaltet werden, die mit Wasser, mit einer 0.0017-proz. Nitroso-dimethylanilin-Lösung oder mit einer 0.05-proz. Lösung von Chininsulfat gefüllt waren. Die erste Lösung absorbierte das Violett und Blau praktisch vollständig und ließ die ultravioletten Linien bei 365  $\mu\mu$  größtenteils durch, das zweite Filter blendete das Ultraviolett vollständig ab und schwächte das Violett in geringer Weise. Nur diese beiden Liniengruppen des Quecksilberlichtes sind photochemisch wirksam, da hinter einer 3-prozentigen Lösung von Chininsulfat, welche alle Strahlen außer dem Ultraviolett und Violett durchläßt, keine merkliche Bildung von *o*-Nitroso-benzoesäure zu beobachten war.

Um quantitativ die von den Filterlösungen, den Lösungen von *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Nitroso-benzoesäure absorbierten Lichtmengen kennen zu lernen, mußten sie photometriert werden. Diese Messungen führten die HHrn. Pohl und Pringsheim in liebenswürdigster Weise für uns aus, und wir sprechen ihnen dafür unseren verbindlichen Dank aus.

Von den zahlreichen Messungen seien hier nur die folgenden angegeben, die bei den späteren Versuchen verwertet wurden. Es wurde die Durchlässigkeit 1 cm dicker Flüssigkeitsschichten in den erwähnten Filtertrögen für die Linien 365  $\mu\mu$  (ultraviolett), 405  $\mu\mu$  (violett) und 436  $\mu\mu$  (blau) mit einer Photozelle gemessen. Die Lichtschwächung durch Reflexion und Absorption an den Glaswänden ist bei den Angaben schon berücksichtigt.

Tabelle 1.

Lösung	°/o Gehalt	Durchgelassenes Licht		
		365 $\mu\mu$ ultraviolett	405 $\mu\mu$ violett	436 $\mu\mu$ blau
Nitroso-dimethylanilin in Wasser	0.0017	60 °/o	1.8 °/o	0 °/o
Chinin-sulfat in Wasser	0.05	0	85	} praktisch voll- ständig
<i>o</i> Nitro benzaldehyd in Aceton	1.0	ca. 1	12	
	0.1		80	
<i>o</i> -Nitroso-benzoesäure in Aceton	0.08	7.7	71	
	0.008	58	93	

#### Reproduzierbarkeit der Resultate.

Bei den photochemischen Versuchen wurde die Menge der *o*-Nitroso-benzoesäure ermittelt, die unter verschiedenen experimentellen

Bedingungen gebildet wurde. Um keinen Täuschungen ausgesetzt zu sein, muß die quantitative Reproduzierbarkeit der Resultate bei gleichen Versuchsbedingungen nachgewiesen werden. Waren die drei Bestrahlungsgefäße mit je 40 ccm Lösungen derselben Konzentration beschickt worden, so erwiesen sich die Abweichungen der Messungen als gering und waren vielleicht in der verschiedenen Stellung der Versuchsgefäße zur Quecksilberlampe begründet. Auch Versuche, die nicht gleichzeitig ausgeführt waren, ergaben dasselbe Resultat, so daß die Reproduzierbarkeit der Messungen innerhalb der bei photochemischen Versuchen meistens vorkommenden Grenzen festgestellt ist.

Tabelle 2.

1.0% *o*-Nitro-benzaldehyd; 90' belichtet, ohne Filter.

Versuch	Gef. 1	Gef. 2	Gef. 3
I . . . .	0.081	0.086	0.080
II . . . .	—	0.086	—
III. . . .	—	0.087	—

## Einfluß des Rührens.

Ein Bestrahlungsgefäß wurde ruhig stehen gelassen, ein zweites, sonst identisch gefülltes, wurde alle 5 Minuten mit einem Glasstab durchgerührt.

1.0% *o*-Nitro-benzaldehyd; 150' belichtet; ohne Filter.I. in Ruhe: 0.136%; II. gerührt: 0.132% *o*-Nitroso-benzoesäure.

Die Resultate sind praktisch identisch, so daß man sagen kann, daß unter den gewählten Bestrahlungsbedingungen die photochemische Reaktion so langsam verläuft, daß die Konvektion ausreicht, um die Lösung während des ganzen Versuchs praktisch homogen zu erhalten. Dies trifft bei noch langsamerem Umsatz in stärkerem Maße zu, bei größeren Bildungsgeschwindigkeiten müssen diese Verhältnisse von neuem geprüft werden.

## Einfluß der Bestrahlungsdauer.

Es wurde eine 0.5-, 1.0- und 2.0-prozentige Lösung von *o*-Nitro-benzaldehyd in den prismatischen Gefäßen bestrahlt. Von Zeit zu Zeit wurden je 5 ccm herauspipettiert und die Leitfähigkeit gemessen. Aus Analogie mit anderen photochemischen Versuchen im homogenen System<sup>1)</sup> wurde angenommen, daß bei der proportionalen Veränderung von bestrahlter Oberfläche und Volumen der Lösung, die bei unsern Versuchsbedingungen gewährleistet war, die photochemische Konzen-

<sup>1)</sup> Luther und Weigert, Ph. Ch. 51, 315 [1905].

trationsveränderung dieselbe bleibt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Danach findet die Zunahme der Säure annähernd proportional der Belichtungsdauer statt.

Tabelle 3.

o-Nitro-benzaldehyd %	% o-Nitroso-benzoesäure nach			
	15'	30'	90'	150'
2	0.014	0.030	0.090	0.151
1	0.0135	0.031	0.087	0.130
0.5	0.0105	0.026	0.073	0.117

Um den Einfluß der Stellung der drei Gefäße festzustellen, wurde folgender »Photometer«-Versuch angestellt.

Tabelle 4.

o-Nitro-benzaldehyd %	% o-Nitroso-benzoesäure nach			
	15'	30'	90'	150'
1	—	0.027	0.081	0.135
1	—	0.0285	0.086	0.138
1	—	0.028	0.080	0.130

Es scheint nach diesen Zahlen, daß das mittlere Gefäß etwas mehr Licht erhält, als die beiden seitlichen, doch sind die Unterschiede zu gering und zu schwankend, um daraufhin eine Korrektur einzuführen.

#### Einfluß der Lichtintensität.

Bei jeder quantitativen Untersuchung einer photochemischen Reaktion ist die Prüfung nötig, ob derselben auffallenden Lichtmenge stets dieselbe chemische Wirkung entspricht, d. h. ob das sog. Bunsen-Roscoe'sche Gesetz gültig ist. Merkwürdigerweise ist die Prüfung dieser Beziehung, welche am einfachsten durch den Ausdruck ausgesprochen wird, daß dieselbe chemische Wirkung ausgeübt wird, wenn  $I \cdot t = \text{konst.}$  ist, nur in wenigen Fällen exakt ausgeführt worden.  $I$  bedeutet die Lichtintensität an der Vorderfläche der Versuchsgefäße und  $t$  die Versuchszeit. Dies liegt offenbar an den ziemlich beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten. Auch die hier mitzuteilenden Versuche sind nur als provisorische zu betrachten. Weitere Ergebnisse sollen später mitgeteilt werden.

Um die Lichtstärke durch die Entfernung von der Lampe bequem variieren zu können, muß die Lichtquelle praktisch punktförmig sein,

da bei Lichtlinien, wie sie bei Quecksilberlampen vorhanden sind, das bekannte Entfernungsgesetz

$$I = \frac{k}{d^2}$$

nicht gültig ist. Hierauf wurde von Plotnikow aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>. Es wurde daher eine kleine Quarzlampe, die mit 70 Volt und 5 Ampere brannte, soweit abgedeckt, daß der Lichtbogen nur noch eine Länge von 1 cm hatte, und die drei Versuchsgefäße in 20, 28.3, 40 cm Entfernung von der Blende aufgestellt. Die Lichtstärken verhielten sich demnach wie 4:2:1 und die Zeiten, nach denen die entsprechenden Pipettierungen ausgeführt wurden, verhielten sich wie 1:2:4. Die in der folgenden Tabelle 5 eingetragenen Resultate ergeben, daß die chemische Wirkung nicht gleich, sondern daß sie bei dem am entferntesten stehenden Gefäß etwas geringer ist: Das Bunsen-Roscoesche Gesetz ist also nicht streng gültig, und — wie nach dem von Schwarzschild aufgefundenen Gesetz bei der photographischen Platte<sup>2)</sup> — ist die chemische Wirkung des Lichtes um so geringer, je langsamer die Energie zuströmt. Eine weitere Diskussion soll an dieser Stelle unterbleiben. Da die Abweichungen nur gering sind, kann man trotzdem die Reaktion als Photometer-Reaktion benutzen, um mit ihrer Hilfe die immer vorkommenden geringen Schwankungen der Lampenhelligkeit auf eine beliebige Einheit zu reduzieren.

Tabelle 5.

1.0% *o*-Nitro-benzaldehyd; c = % *o*-Nitroso-benzoesäure; t = Belichtungsdauer.

Gefäß I Entfernung: 20 cm			Gefäß II Entfernung: 28.3 cm		Gefäß III Entfernung: 40 cm	
t	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	t	c	t	c
13/4 Std.	0.022	0.021	3 1/2 Stdn.	0.019	7 Stdn.	0.017
7 1/2 »	0.044	0.045	7 »	0.040	14 »	0.038
3 »	0.088	—	14 »	0.079	—	—

#### Einfluß der Konzentration des *o*-Nitro-benzaldehyds.

Da die Geschwindigkeit einer photochemischen Reaktion in erster Linie von der Menge des vom lichtempfindlichen Stoff absorbierten Lichtes abhängt, so ist der Einfluß seiner Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorwiegend auf die dadurch bewirkte Lichtabsorption zurückzuführen. Da die Absorptionskonstanten für die ultravioletten Strahlen und für die violetten verschieden sind, so muß

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 58, 232 [1907].

<sup>2)</sup> Eders Jahrbuch der Photographie 1899, 459.



diese Abhängigkeit in monochromatischem Licht untersucht werden<sup>1)</sup>. In den folgenden Tabellen 6—8 sind die Versuche hinter dem Nitrosodimethylanilin-Chinin- und Wasser-Filter eingetragen. Es wurde zunächst je eine 0.1-, 0.2-, 0.4-prozentige Lösung in drei neben einander stehenden Gefäßen belichtet, und dann hinter denselben Filtern je eine 1-prozentige Lösung von *o*-Nitro-benzaldehyd ebenso lange bestrahlt, um die Unterschiede, welche durch die verschiedene Stellung bedingt waren, kennen zu lernen.

Tabelle 6.

Filter: 0.0017% Nitrosodimethylanilin.  
 $\lambda = 365 \mu\mu$ . Bestrahlungsdauer: 4 Stdn.

Gefäß	% Nitrobenzaldehyd	% Nitrosobenzoessäure
III	0.1	0.0285
II	0.2	0.034
I	0.4	0.033
I	1.0	0.030
II	1.0	0.030
III	1.0	0.028

Tabelle 7.

Filter: 0.05% Chininsulfat.  $\lambda = 405 \mu\mu$   
 Bestrahlungsdauer: 4 Stdn.

Gefäß	% Nitrobenzaldehyd	% Nitrosobenzoessäure
III	0.1	0.012
II	0.2	0.024
I	0.4	0.036
I	1.0	0.048
II	1.0	0.047
III	1.0	0.044

Tabelle 8.

Filter: Wasser;  $\lambda: 365, 405 \mu\mu$ ;  $t = 4$  Stdn.

Gefäß	% Nitrobenzaldehyd	% Nitrosobenzoessäure
III	0.1	0.052
II	0.2	0.081
I	0.4	0.101
I	1.0	0.117
II	1.0	0.114
III	1.0	0.109

Die in der Tabelle 1 mitgeteilten quantitativen Messungen der Filterlösungen erlauben nun eine Prüfung, ob sich die Lichtwirkung im gemischten: violetten + ultravioletten Licht additiv aus der Wirkung der Einzelkomponenten zusammensetzt. Da bei den Versuchen der Tabelle 6 nur 60% der ultravioletten Strahlung wirksam ist, so sind die Zahlen mit 1.67 zu multiplizieren, und die Zahlen der Tabelle 7 entsprechend einer Wirksamkeit von 85% des violetten

<sup>1)</sup> Die Versuche der Tabellen 3—5 sind im inhomogenen Licht ausgeführt.

Lichtes mit 1.18. In der Tabelle 9 sind diese reduzierten Werte, ihre Summe und zum Vergleich noch einmal die Angaben der Tabelle 8 eingetragen. Es geht daraus hervor, daß eine praktische Übereinstimmung besteht, doch ist bei kleinen Konzentrationen die Summe etwas größer als der direkt bestimmte Wert, bei größeren Konzentrationen etwas kleiner.

Tabelle 9.

Gefäß	% <i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	C reduziert		365 $\mu\mu$ + 405 $\mu\mu$	
		265 $\mu\mu$	405 $\mu$	ber.	beob.
III	0.1	0.048	0.014	0.062	0.052
II	0.2	0.057	0.028	0.085	0.081
I	0.4	0.055	0.042	0.097	0.101
I	1.0	0.050	0.056	0.106	0.117
II	1.0	0.050	0.055	0.105	0.114
III	1.0	0.047	0.052	0.099	0.109

Wenn man weiter die Werte der Tabelle 9 für das Ultraviolett und Violett vergleicht, so sieht man, daß die in 4 Stunden gebildete Menge der *o*-Nitroso-benzoesäure praktisch unabhängig von der Konzentration des *o*-Nitro-benzaldehyds ist, wir haben eine Reaktion nullter Ordnung. Für das Violett steigt dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit im Anfang proportional der Konzentration an, der Vorgang verläuft monomolekular, dann sinkt aber die Reaktionsordnung und scheint sich mit immer steigender Konzentration des Aldehyds asymptotisch einem Grenzwert zu nähern.

Ganz analoge Verhältnisse wurden von Luther und Forbes<sup>1)</sup> bei ihrer quantitativen Untersuchung der Oxydation des Chinins durch Chromsäure aufgefunden, und wir haben hier ein neues Beispiel, daß man bei photochemischen Reaktionen nicht von einer Reaktionsordnung sprechen kann, da sie bei verschiedenen Konzentrationen und Wellenlängen des erregenden Lichtes wechselt. Der Begriff der »Ordnung« einer chemischen Reaktion ist ja die Möglichkeit, durch ein einfaches Gesetz ihren quantitativen Verlauf möglichst vollkommen wiedergeben zu können. Dies ist nun bei photochemischen Reaktionen fast niemals möglich, und die Lichtabsorption, die nach den Messungen auf Tabelle 1 für das Ultraviolett vollständig, für das Violett aber unvollständig ist, gibt hauptsächlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration an.

Ob eine Proportionalität zwischen der Menge des vom lichtempfindlichen Stoff absorbierten Lichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit

<sup>1)</sup> Am. Soc. 31, 770 [1909].

besteht, wie sie bei mehreren photochemischen Reaktionen schon aufgefunden worden ist, läßt sich auf Grund der Absorptionsmessungen für das violette Licht prüfen. Man kann berechnen, daß in den Reaktionsgefäßen, in denen das Licht eine 2.5 cm dicke Schicht von *o*-Nitro-benzaldehyd zu durchstrahlen hat, die Absorption bei einer Konzentration von

0.1	0.2	0.4	1.0 %
42	67	89	99.6 %

des auffallenden Lichtes beträgt, während die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit nach Tabelle 7 im Verhältnis 42:84:126:165 ansteigt. Absorbierte Lichtmenge und Reaktionsgeschwindigkeit sind also nicht proportional, wenn auch die Form der Abhängigkeit eine ähnliche ist.

Eine weitere Konsequenz aus den Zahlen der Tabelle 9 ist die Tatsache, daß unter den vorhandenen experimentellen Bedingungen — bei gemischter Bestrahlung verdünnter Lösungen von *o*-Nitro-benzaldehyd — der Hauptanteil der chemischen Wirkung auf das ultraviolette Licht entfällt, bei konzentrierteren dagegen auf das violette.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen, energetisch und photochemisch, fortgesetzt; die Diskussion der Versuchsergebnisse vom Standpunkt der theoretischen Photochemie soll erst beim Vorliegen des vollständigen experimentellen Materials durchgeführt werden.

Zum Schlusse sei noch kurz auf die Kailansche Untersuchung eingegangen. Kailan belichtet in Alkohol als Lösungsmittel, obwohl hier Veresterung<sup>1)</sup> eintritt, ferner in Benzol, aus dem das Reaktionsprodukt ausfällt. Er titriert mit alkoholischer Lauge (der Indicator wird nicht genannt), aber nicht etwa eine Probe der belichteten Lösung, sondern den Inhalt der Versuchsgefäße selbst, und belichtet dann weiter, obwohl nun in der Benzollösung Wasser, Alkohol, Indicator und das Na-Salz der *o*-Nitroso-benzoesäure enthalten ist. Vorher aber wurde das Benzol über Natrium destilliert! Als Belichtungsgefäße dienten Quarztiegel und ein ungefähr (!) gleich großes Glasfläschchen; bei Absorptionsversuchen wurden die Tiegel in höchst primitiver Weise einfach hinter einander gestellt.

Die Temperatur in den Versuchsgefäßen stieg in einigen Fällen von 20° auf 42°. Wenn auch der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen meistens sehr klein ist, so scheinen derartige Temperaturdifferenzen doch imstande zu sein, ein unsicheres Resultat zu

<sup>1)</sup> Ciamician und Silber, loc. cit.

ergeben. Ein weiteres Eingehen auf Einzelheiten der Untersuchung erscheint unnötig. Die Resultate sind als qualitative oder höchstens halbquantitative zu betrachten. So wurde die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer anwächst als die Konzentration des *o*-Nitro-benzaldehyds schon von Kailan aufgefunden. Die weiter von ihm gemachte Beobachtung, daß die Bildungsgeschwindigkeit der *o*-Nitroso-benzoesäure langsamer abnimmt als das umgekehrte Quadrat der Entfernung von der Lampe, ist durch die nicht punktförmige Natur der Lichtquelle begründet. Die Entstehung einer zweiten Säure mit niedrigerem Molekulargewicht als die *o*-Nitroso-benzoesäure konnten wir nicht nachweisen. Es ist jedoch möglich, daß bei Verwendung von Quarzgefäßen und reichlicher ultravioletter Bestrahlung die Verhältnisse sich komplizieren. Dies wollten wir aber bei unserer Untersuchung gerade vermeiden.

1. Chemisches Institut der Universität Berlin.

**146. Hj. Lidholm: Berichtigung zu meiner Mitteilung  
über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dicyan-diamid,  
B. 46, 156 [1913].**

(Eingegangen am 1. März 1913.)

In der oben angegebenen Mitteilung im Januarheft der »Berichte« habe ich die Dicyan-diamid-Formel als von Pohl stammend angeführt. Hr. Prof. Dr. Bamberger hat mich jetzt freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß diese Formel nicht von Pohl herrührt, sondern von Bamberger, eine Tatsache, die ich gänzlich übersehen habe. Die Formel wurde bereits 1880 (Dissertation, Berlin<sup>1)</sup>) von Hrn. Prof. Bamberger zur Diskussion gestellt und ist seitdem von ihm in einer Reihe von Abhandlungen experimentell bestätigt worden. Der Abbau des Dicyandiamids zu Guanidin wurde auch von Bamberger und Seeberger<sup>2)</sup> mittels Reduktion nachgewiesen, so daß der von mir aufgefundene Abbau, dessen Beschreibung zu einer solchen Auffassung veranlassen könnte, in keiner Weise allein steht.

Alby (Schweden), im Februar 1913.

<sup>1)</sup> Siehe auch B. 16, 1075 [1883].    <sup>2)</sup> B. 26, 1583 [1893].