

239. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer:
Quantitative Untersuchung der photochemischen Um-
wandlung von *o*-Nitro-benzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure.

(Eingegangen am 24. Mai 1913.)

In einer Erwiderung auf unsere vorige Mitteilung¹⁾ über das gleiche Thema bespricht Hr. Kailan²⁾ unsere Bedenken, die wir gegen seine Methode der quantitativen photochemischen Untersuchung der im Titel genannten Reaktion geäußert haben.

Hierzu wollen wir bemerken, daß auch wir bekannte Lösungen von reiner analysierter *o*-Nitroso-benzoesäure in Aceton und Alkohol mit ausreichender Schärfe titrieren konnten, wenn wir Mengen anwendeten, die den von Kailan in seinen gut stimmenden Beleganalysen angeführten entsprachen. Es zeigte sich aber, daß sich geringe Mengen der Säure, besonders wenn gleichzeitig größere Mengen *o*-Nitro-benzaldehyd zugegen sind, nicht mehr genügend scharf mit Phenolphthalein als Indicator bestimmen ließen, und gerade diese Verhältnisse sind im Beginn der Belichtung vorhanden. Besonders ist die grau-gelbliche Farbe des Umschlagpunktes dann nicht mehr gut zu erkennen. Aus diesem Grund probierten wir zunächst noch andere Indicatoren durch und gingen dann zu der beschriebenen Analysenmethode über.

Daß die von Kailan angewandte Titrationsmethode ausreicht, um den allgemeinen Verlauf der Erscheinung darzustellen, stellen wir natürlich nicht in Abrede. Wir haben die Resultate als »halbquantitative« bezeichnet und selbst darauf hingewiesen, daß Kailan damit die geringe Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des *o*-Nitro-benzaldehyds zeigen konnte. Die Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz ist eine Konsequenz dieser Tatsache. Zur Darstellung der Abhängigkeit von der Lampen-Entfernung sind dagegen schon feinere Untersuchungsmethoden notwendig und hier hat unsere Anordnung ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schneller abnimmt, als das umgekehrte Quadrat der Entfernung, während Kailan von einer eher langsamen Abnahme spricht.

Schon diese als Beispiel herausgegriffene Tatsache zeigt, daß unsere Untersuchung nicht nur als eine Wiederholung und Bestätigung der Kailan'schen Versuche anzusehen sind, als welche Hr. Kailan sie aufzufassen scheint³⁾. Wie Hr. Kailan ja jetzt selbst zugibt, sind seine Versuche lediglich als eine allgemeine und qualitative Darstellung der Erscheinung zu betrachten, während wir eine möglichst exakte, quantitative photochemische Untersuchung der schönen Reaktion von Ciamician und Silber anstreben.

Was schließlich unsere Einwände gegen die Verwendung des Alkohols zur quantitativen Untersuchung der Reaktion anbetrifft, so lag uns nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber⁴⁾ und besonders nach

¹⁾ B. 46, 1207 [1913].

²⁾ B. 46, 1628 [1913].

³⁾ B. 46, 1634 [1913].

⁴⁾ B. 34, 2044 [1901].

der erschöpfenden Arbeit von Bamberger und Elger¹⁾ der Gedanke völlig fern, die entstandene Säure werde erst sekundär photochemisch verestert²⁾. Gerade weil die Bildung der Säure und des Esters in Alkohol »wesensgleiche«³⁾ photochemische Vorgänge im Molekül des Nitro-benzaldehyds sind, die sich gegenseitig vertreten können, halten wir die alleinige Bestimmung der Säurebildungsgeschwindigkeit nicht für ein Maß der chemischen Wirkung der Lichtstrahlung und wahrscheinlich auch der durchdringenden Radiumstrahlung. Wir mußten annehmen, daß Hr. Kailan nicht nur einen sekundären Einfluß des Lösungsmittels bei seinen Versuchen feststellen³⁾, sondern die chemischen Wirkungen der von außen kommenden Energie vergleichen wollte und müssen daher unsere Einwände gegen die Verwendung des Alkohols bei alleiniger Bestimmung der Säurebildung aufrecht erhalten. Unsere anderen Bedenken gegen die photochemische Anordnung und gegen die Nichtberücksichtigung von Verunreinigungen erledigen sich durch die Angabe von selbst, daß Hr. Kailan mit seiner Untersuchung keine quantitativen photochemischen Ziele verfolgen wollte, was aus seiner ersten Mitteilung⁴⁾ nach unserer Ansicht nicht hervorging.

Zum Schluß noch zwei Druckfehlerberichtigungen:

S. 1210, 54 mm von unten: zwei 7 mm anstatt 210 mm.

S. 1214 in Tabelle 5, 1. Spalte sind die Zeiten: $1\frac{3}{4}$, $3\frac{1}{2}$ und 7 Stdn.

Chemisches Institut der Universität, 23. Mai 1913.

240. E. Wedekind: Über Calcium-borid.

(Eingegangen am 28. April 1913.)

Die guten Resultate, die ich bei der Reduktion von Oxyden strengflüssiger Metalle durch metallisches Calcium im Hochvakuum erhalten habe¹⁾, legten den Gedanken nahe, die Einwirkung von Calciummetall auf Salze von feuerbeständigen Sauerstoffsäuren, Silicaten, Boraten, Phosphaten usw. zu studieren. Hier waren die entsprechen-

¹⁾ A. 371, 319 [1909].

²⁾ Da es aus den Ausführungen von Hrn. Kailan hervorgeht, daß unsere auf die Esterbildung bezügliche Bemerkung S. 1208, 57 mm von oben, mißverstanden werden kann, so ist der fragliche Satz besser wie folgt zu lesen: — da in diesem Fall auch der Ester der entstandenen Säure auftritt.

³⁾ Nach Bamberger und Elger findet z. B. bei Verwendung von Isopropylalkohol, also bei sterischer Hinderung, nur in verschwindendem Maße Esterbildung und dafür um so mehr Säurebildung statt (vergl. l. c. 365).

⁴⁾ Wiener Sitz.-Ber. 121, Abt. IIa, 1329 [1912].

⁵⁾ A. 895, 149 ff. [1913]; vergl. auch H. Kuzel und E. Wedekind, Franz. Patent 419043.