

Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds

Von

Rudolf Wegscheider, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)

Weigert und Brodmann¹ haben die Umwandlung des in Azeton gelösten *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoesäure im Licht untersucht. Sie gingen von der Erwägung aus, daß das Einsteinsche Äquivalentgesetz nur für den photochemischen Primärvorgang gelten könne. Daher erwarteten sie, daß das Äquivalentgesetz sich leichter bestätigt finden würde, wenn sich die Reaktion vom Anfang bis zum Ende in derselben Molekel abspielt, wie dies beim untersuchten Beispiel und überhaupt bei einfachen Umlagerungen der Fall ist. Es ergab sich aber keine glatte Bestätigung des Äquivalentgesetzes. Vielmehr zogen W.-B. aus den Versuchen den Schluß, daß die Umwandlung einer Molekel zwei Quanten erfordere. W.-B. gaben dafür eine verwickelte Erklärung, welche auf der Annahme beruht, daß die Wirkung des Lichtes von der Orientierung der Molekel gegen den Lichtstrahl abhängt. Gegen diese Erklärung sind schon auf der Tagung der Faraday Society 1925 von Ornstein und von Bowen Bedenken erhoben worden². Man kann auch das Bedenken haben, daß bei Zutreffen der Erklärung von W.-B. die Quantenzahl zwei wohl häufiger auftreten müßte, als es nach den bisherigen Beobachtungen der Fall ist. Übrigens steht die Annahme, daß für die Umwandlung einer Molekel genau zwei Quanten erforderlich seien, keineswegs in ausreichender Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen; auf diesen Punkt komme ich noch zurück.

Dagegen lassen sich die Versuche auf Grund der chemischen Kinetik unter Annahme einer freiwilligen Inaktivierung eines Teiles der aktivierten Molekeln ausreichend darstellen. Allerdings wird durch eine solche Darstellung keine atomtheoretische Erklärung des Ausmaßes der freiwilligen Inaktivierung gegeben. In einer vor kurzem an dieser Stelle erschienenen Abhandlung³ habe ich darauf hingewiesen, daß auch bei Gültigkeit des Äquiva-

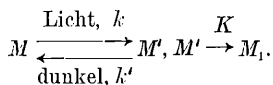
¹ Z. physikal. Chem. 120, 1926, S. 24; im folgenden als W.-B. zitiert.

² Siehe Z. physikal. Chem. 120, 1926, S. 115, 125, 127.

³ Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung, Abschnitt V; im folgenden als W. II zitiert. Außerdem werden Formeln benutzt, die in einer früheren Abhandlung (Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 273) enthalten sind; diese wird als W. I zitiert.

lengesetzes für den Primärvorgang die Quantenzahl für eine Molekel des Endproduktes aus verschiedenen Gründen von eins verschieden sein kann. Erstens ist sie bei langsamen Folgereaktionen mit der Zeit veränderlich. Zweitens ist sie auch im Mittel des ganzen Reaktionsablaufs größer als eins, wenn eine freiwillige Inaktivierung eintritt. Ich habe daher versucht, einen Teil der Beobachtungen von W.-B. unter Annahme einer freiwilligen Inaktivierung zu berechnen. Wegen der rechnerischen Schwierigkeiten habe ich mich auf die Versuche beschränkt, bei denen die Lichtabsorption praktisch vollständig ist. Ferner ist zu beachten, daß auch das Reaktionsprodukt Licht absorbiert. Es handelt sich also um ein „inneres Lichtfilter“⁴, dessen Berücksichtigung die Rechnung ebenfalls schwierig macht. Annähernd zu vernachlässigen ist diese Wirkung nur, solange der Umsatz nicht weit vorgeschritten ist. Es kamen somit für die Berechnung nur die ersten neun Versuche der Tabelle für die Wellenlänge 366 in Betracht.

Ich nehme also folgende Reaktionen an:



Für diesen Fall und vollständige Absorption gelten die Gleichungen 41 a bei W. I. 294, in denen $B = 1$ zu setzen ist. Wie in W. II. gezeigt wurde, ist der zeitliche Ablauf der auf eine Molekel des Endproduktes bezogene Quantenzahl so, daß sie mit unendlich beginnt und zu einem von den Werten der Geschwindigkeitskonstanten abhängigen Grenzwert absinkt. Unter den hier angenommenen Voraussetzungen ist dieser Grenzwert $(k' + K)/K$. Die Quantenzahl für eine Molekel des Endproduktes in einem bestimmten Zeitbereich ist durch Gleichung 30 in W. II. gegeben.

Bei der Benutzung der Zahlen von W.-B. kommt in Betracht, daß Versuche, bei denen mit gleicher Lichtintensität gleich lang belichtet wurde, wegen der vollständigen Absorption die gleiche Ausbeute geben sollen, unabhängig von der Anfangskonzentration. Solche Versuche sind die Versuche a) und b) der Reihen IV, V, VII und IX. Die Abweichungen solcher Versuchspaare voneinander geben einen Anhaltspunkt für die Größe der möglichen Versuchsfehler. Bei den Versuchen V ist $10^3 C_s$ 12.98 und 13.88, bei VII 15.55 und 16.54. Die Versuchspaare IV und IX zeigen bessere Übereinstimmung.

Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Mittelwerte solcher Versuchspaare zugrunde gelegt. Dabei wurde in folgender Weise vorgegangen. Die Glieder $e^{-(k' + K)t}$ können näherungsweise vernachlässigt werden. Zunächst wurden die mittleren Quantenzahlen für eine Molekel des Endproduktes (p/φ bei W.-B.) berechnet (Q_w der Tabelle). Diese zeigen mit steigen-

⁴ W. I. 286; Langedijk, Rec. trav. chim. 44, 1925, S. 177, 931.

der Zeit im allgemeinen einen absinkenden Gang. Nur Versuch IIb steht damit in entschiedenem Widerspruch. Das ist aber ein Versuch, bei dem 19% des Ausgangsstoffes umgesetzt wurden und bei dem daher die innere Lichtfilterwirkung nicht zu vernachlässigen ist. Es wurde daher der Grenzwert der Quantenzahl zu 1.6 geschätzt. Dies liefert die Beziehung $k' + K = 1.6 K$ oder $k' = 0.6 K$. Setzt man $k' + K = u$, so geht die Gleichung W. II 30 unter Vernachlässigung der Exponentiellen über in

$$Q = \frac{1.6 ut}{ut - 1}.$$

Aus dieser Gleichung kann u berechnet werden. Die Werte sind in der Tabelle angegeben. Sie stimmen untereinander nicht gut überein. Es wurde $u = 8.4$ gesetzt, wodurch $K = 5.25$, $k' = 3.15$ wird. Dann mußte noch die in Gleichung 41a von W. I vorkommende Konstante $kq/V = k/s = v$ (wo s die Schichtdicke) ermittelt werden. Diese Gleichung nimmt unter Vernachlässigung der Exponentiellen die Form an

$$v = \frac{1.6 z/I_0}{t - 1/8.4}$$

Die hieraus berechneten v -Werte finden sich ebenfalls in der Tabelle. Als Mittel wurde $v = 0.006954$ genommen. Mit diesen Konstanten wurden nun unter Berücksichtigung der Exponentiellen die Umsätze z (identisch mit C_s bei W.-B.) und die mittleren Quantenzahlen $Q_{\text{ber.}}$ aus den angegebenen Formeln ausgerechnet.

Die Einheiten, welche den Konstanten zugrunde liegen, sind Stunde, cm , für die Energiegrößen 10^{-5} cal für den cm^3 in der Sekunde, für die Konzentration die 1%ige Lösung in der Bezeichnung von W.-B. Das, was W.-B. als Prozentgehalt angeben, sind übrigens wohl Gramm in $100 cm^3$. Das geht daraus hervor, daß man bei Versuch IVb die Zahl 15 (also das Volumen der Lösung) erhält, wenn man aus ihrem g_s und C_s die Menge der Lösung rechnet. Das Gewicht von $15 cm^3$ Lösung mit 0.5% gelöster Stoffe würde wesentlich kleiner sein.

Außer den bereits angegebenen Größen enthält die Tabelle noch unter $C_{s\text{ber.}}$ jenen Umsatz, der auftreten müßte, wenn die Quantenzahl genau zwei wäre. Hierbei wurde der p -Wert von W.-B. benutzt. $C_{s\text{gef.}}$ sind die beobachteten Werte, mit denen die berechneten z übereinstimmen sollen.

Nr.	IV	V	VII	IX	IIb
Zeit	1 ^h	1 ^h 20'	1 ^h 41'	2 ^h	3 ^h 40'
Q_w	1.973	1.814	1.690	1.700	1.818
u	5.85	6.36	11.15	8.50	2.27
$10^3 v$	6.50	6.89	7.29	7.14	—
$Q_{\text{ber.}}$	1.816	1.757	1.722	1.701	1.654
$10^3 z$	10.41	13.56	15.30	19.30	40.70
$10^3 C_{s\text{gef.}}$	9.73	13.43	16.05	19.80	38.1
$10^3 C_{s\text{ber.}}$	9.69	12.20	13.49	16.81	34.46

Die gewählten Konstantenwerte sind sicher noch verbesserungsfähig. Trotzdem überschreiten die Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch nicht die möglichen Versuchsfehler. Die ersteren betragen höchstens (bei IV und II) 7%. Ebenso groß sind auch die Unterschiede der beobachteten Einzelwerte der Reihen V und VII. Die Abweichung zwischen Versuch und Rechnung bei II b liegt überdies in dem Sinn, wie es zu erwarten war. Wie schon erwähnt, kann bei diesem Versuch die innere Lichtfilterwirkung nicht vernachlässigt werden. Indem man sie vernachlässigt, setzt man in die Formel für z einen zu hohen I -Wert ein; dadurch muß das berechnete z zu groß werden. Ebenso muß die unter Vernachlässigung der thermischen Absorption berechnete Quantenzahl niedriger sein als die aus den Versuchen berechnete. Die letztere ist zu hoch, weil die thermisch absorbierte Energie mitgerechnet wird. Andererseits ist bei der theoretischen Berechnung der Quantenzahl der Nenner zu hoch, weil die Zahl der umgewandelten Molekeln tatsächlich kleiner ist als die ohne Berücksichtigung der thermischen Absorption berechnete. Der Unterschied zwischen gefundener und berechneter Zahl ist auch größenordnungsmäßig richtig. Denn der thermisch absorbierte Bruchteil nimmt während der Reaktion von 0 bis 0.2 zu.

Die letzte Zahlenreihe ($C_{s \text{ ber.}}$) zeigt, daß die Abrundung der Quantenzahl auf zwei unzulässig ist. Insbesondere bei Versuch VII und IX müßten experimentelle Fehler von unwahrscheinlicher Größe (bei Nr. VII rund 20%) angenommen werden. Dasselbe geht eigentlich auch schon aus den Werten für φ/p bei W.-B. hervor, die bei der Quantenzahl zwei 0.5 sein sollten, aber tatsächlich bei den hier berechneten Versuchen zwischen 0.503 und 0.610 liegen. An den umgesetzten Mengen tritt dies aber noch überzeugender hervor.

Durch die Annahme einer freiwilligen Inaktivierung der aktivierten Molekeln in Azetonlösung wird auch in zwanglosester Weise der scheinbare Widerspruch beseitigt, der zwischen den Versuchen von W.-B. und denen von Bowen, Hartley, Scott und Watts⁵ zu bestehen schien. Letztere hatten gefunden, daß bei der Belichtung des festen *o*-Nitrobenzaldehyds nur ein Quant für eine Molekel verbraucht wird. Es ist klar, daß die Bedingungen für die freiwillige Inaktivierung in der Lösung viel günstiger sind als im Kristall. Die Annahme einer freiwilligen Inaktivierung, welche von den Photochemikern gegenwärtig gerne vermieden wird, dürfte auch in anderen Fällen zur Darstellung photochemischer Reaktionsabläufe geeignet sein.

Zusammenfassung.

Die Versuche von Weigert und Brodmann über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in Azetonlösung sind nicht mit der Annahme verträglich, daß auf eine

⁵ Journ. Chem. Soc. London 125, S. 1218; zitiert nach Chem. Centr. 1924, II, S. 1315.

Molekel des Endproduktes genau zwei Quanten entfallen. Der der Berechnung leicht zugängliche Teil der Beobachtungen läßt sich unter Annahme einer teilweisen Inaktivierung der durch das Licht aktivierten Molekeln darstellen und steht mit der Forderung der Kinetik im Einklang, daß die Quantenzahl vom Umsatzbereich abhängt. Diese Annahme macht auch das abweichende Verhalten des festen Nitrobenzaldehyds begreiflich.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Wegscheider Rudolf Franz Johann

Artikel/Article: [Über die photochemische Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds. 236-240](#)