

**196. G. Book und J. Eggert: Zur Photochlorierung des Toluols.  
(Erwiderung auf die den gleichen Gegenstand behandelnde Veröffentlichung von F. Bergel<sup>1</sup>).**

[Aus d. Photochem. Laborat. d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Treptow.]  
(Eingegangen am 8. April 1926.)

Um einen photochemischen Vorgang kennen zu lernen, bei dem die Lichtreaktion von einem merklichen Dunkelprozeß begleitet ist, der auch freiwillig (ohne Belichtung) stattfindet, unternahmen wir vor einiger Zeit<sup>2</sup>) eine Untersuchung der Photochlorierung des Toluols.

Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß bei Anwendung künstlicher Lichtquellen unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen (105—110°; gasförmiges Chlor, eingeleitet in einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.275 g Cl<sub>2</sub> pro Minute) die Energie der Strahlung nicht ausreicht, um den Vorgang wesentlich zu beeinflussen, wie dies nach den älteren Literatur-Angaben in dem sehr viel stärkeren, aber energetisch schlecht definierten Sonnenlicht geschieht, gingen wir dazu über, die Reaktion auf ihre photochemischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, weil zu erwarten war, daß unter dieser Bedingung die chemische Reaktion „einfriert“, und nur noch der photochemische Vorgang allein übrig bleibt. Bei diesen Versuchen, die wir bei —80° mit bekannter Energie-Emission unter Benutzung einer Quarzquecksilberlampe vornahmen, zeigte sich in der Tat, daß vorwiegend nur noch die Lichtreaktion stattfindet; denn die Geschwindigkeit der rein chemischen Reaktion ist jetzt 10-mal kleiner als die des Lichtvorganges. Ein Vergleich zwischen der absorbierten Licht-Energie und der umgesetzten Substanzmenge ergab, daß jedem absorbierten Quant etwa 25 reagierende Chlor-Molekeln (gemessen sowohl an der Chlor-Abnahme des Systems als auch an der Menge gebildeten Chlorwasserstoffs) entsprechen.

Im Anschluß an diese Untersuchung hat neuerdings F. Bergel<sup>3</sup>) die Photochlorierung des Toluols abermals untersucht. Bergel hat unserer Arbeit offenbar irrtümlicherweise entnommen, daß wir eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch Licht verneinen. Demgegenüber möchten wir aber an Folgendes erinnern: 1. Im Anfang unserer Arbeit, bei der es sich um die Benutzung künstlicher Lichtquellen und mehr um qualitative Versuche handelte, haben wir lediglich behauptet, daß „hinsichtlich der angewendeten Lichtenergie-Mengen und der übrigen Versuchsbedingungen die Belichtung auf das System Toluol-Chlor keinen oder wenigstens nur einen sehr geringen Einfluß besitzt“. „Dieser Befund ist daher kein Beweis, daß überhaupt keine photochemische Reaktion stattfindet, weil ja die chemische Einwirkung ungeheuer überwiegt.“ 2. Im zweiten Teil unserer Arbeit konnten wir sogar, da wir von dem Bestehen einer photochemischen Reaktion völlig überzeugt

<sup>1</sup>) B. 59, 153 [1926].    <sup>2</sup>) Z. El. Ch. 1923, 521.

<sup>3</sup>) l. c. — Hier, wie auch in der 19. Auflage von Gattermanns „Praxis des organischen Chemikers“, S. 85, ist Hr. Koll. Bergel ein orthographischer Fehler beim Zitieren meines Namens unterlaufen; Hr. Bergel schreibt irrtümlicherweise „Eggerth“, was zu Verwechslungen führen kann, da mehrere Autoren dieses Namens in der Literatur der letzten Jahre auftreten.

waren, feststellen, daß sie bei tiefen Temperaturen noch rascher verläuft als der Dunkelvorgang, und daß sie unter diesen Bedingungen die von dem Äquivalentgesetz geforderte Quanten-Ausbeute um etwa den Faktor 25 übertrifft.

Bergel findet nun mit seiner in Anlehnung an frühere Literatur-Angaben getroffenen Versuchsanordnung, daß man eine merkliche Beeinflussung der Toluol-Chlorierung durch Strahlung beobachtet, wenn man die Reaktion im Tageslicht ausführt. Aus seiner Tabelle I ist z. B. zu entnehmen, daß seine Lichtversuche durchschnittlich ungefähr doppelt so schnell verlaufen als seine Dunkelversuche. Daraus ergibt sich, daß bei Anwendung ausreichender Lichtmengen und ausreichender Chlormengen die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion die Größenordnung der Geschwindigkeit des rein chemischen Vorganges erreichen kann; bei unserer ersten Anordnung geschah dies nicht, weil wir uns einmal einer schwächeren Lichtquelle bedienten und wohl auch, weil wir geringere Chlormengen anwandten. Wenn man versucht, die Belichtungsverhältnisse, unter denen Bergel gearbeitet hat, einer rohen Schätzung zu unterziehen, so läßt sich sogar zeigen, daß die von uns in der zweiten Versuchsreihe gefundenen Verhältnisse mit den Angaben von Bergel einigermaßen im Einklang sind.

Wir wollen zunächst versuchen, den photochemischen Umsatz zu berechnen, der nach unseren bei  $-80^{\circ}$  ausgeführten Versuchen bei  $+105^{\circ}$  zu erwarten ist. Die Tatsache, daß die Quanten-Ausbeute der Reaktion, wie mehrfach betont, den Wert etwa 25 besitzt, spricht dafür, daß auch der Mechanismus der Lichtreaktion des Vorganges weitgehend einen chemischen Charakter besitzt. Macht man die Annahme, daß der Temperaturkoeffizient der mit dem Lichtvorgang verknüpften sekundären chemischen Reaktion übereinstimmt mit dem Temperaturkoeffizienten der rein chemischen Dunkelreaktion, so erhält man: 1. Geschwindigkeit der rein chemischen Reaktion bei  $-80^{\circ}$  nach den Zahlen unserer Tabelle III ausgedrückt in Anzahl umgesetzter Molekeln pro Sekunde:  $3 \times 10^{16}$  Molekeln pro Sekunde. 2. Geschwindigkeit der rein chemischen Reaktion bei  $+105^{\circ}$  nach den Zahlen der Tabelle I von Bergel, wiederum ausgedrückt in Anzahl umgesetzter Molekeln pro Sekunde:  $10^{20}$  Molekeln pro Sekunde. 3. Geschwindigkeitsverhältnis zwischen  $-80^{\circ}$  und  $+105^{\circ}$  folglich: 1:3000. 4. Die Quanten-Ausbeute bei  $105^{\circ}$  berechnet sich unter den angegebenen Voraussetzungen:  $3000 \times 25 = 75000$ ; das bedeutet also: jedes bei  $105^{\circ}$  absorbierte Lichtquant hat die Umsetzung von 75000 Molekeln zur Folge. 5. Aus der Solarkonstante folgt für die Stärke des Sonnenlichtes etwa  $10^8$  energetische Hefner-Kerzen. Nimmt man die wirksame Oberfläche zu  $10^2$  qcm, den von der Sonnen-Energie absorbierten Bruchteil zu  $10^{-4}$ , so findet man nach den Angaben von Bergel für die Reaktion bei sonnigem Wetter, daß jedem absorbierten Quant die Umsetzung von  $10^5$  Molekeln entspricht; das ist der Größenordnung nach der Umsatz, der sich aus unseren Versuchen unter den gemachten Angaben errechnete.

Wenn diese Überlegungen auch nur auf ganz rohen Abschätzungen beruhen können, so zeigen sie doch, daß die nach Bergel zunächst sich widersprechend erscheinenden Angaben in einem nicht ganz unwahrscheinlichen Zusammenhang miteinander stehen.