

Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds II

Von

RUDOLF WEGSCHEIDER

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1932)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹ sagt WEIGERT, daß die von mir² gegen eine Arbeit von WEIGERT und BRODMANN³ erhobenen Einwände als durch seine Arbeit mit PRUCKNER⁴ erledigt gelten können. Das ist durchaus nicht der Fall; es handelt sich vielmehr um zwei grundsätzlich verschiedene Auffassungen des Reaktionsvorganges.

WEIGERT vermeidet es, Güteverhältnisse, die kleiner sind als 1, statistisch durch Stöße zweiter Art zu erklären, und sucht die Ursache im Mechanismus der Lichtabsorption. Aus seinen Versuchen mit BRODMANN schloß er, daß zur Umwandlung einer Molekel *o*-Nitrobenzaldehyd zwei Quanten erforderlich sind, oder mit anderen Worten, daß das photochemische Güteverhältnis $1/2$ ist; die Versuche ergaben Werte zwischen 0.346 und 0.650. Wenn auch das Güteverhältnis durch die unvermeidlichen Versuchsfehler stark beeinflußt wird, gestatten diese Zahlen doch wohl nicht, mit Sicherheit auf den Wert $1/2$ zu schließen. WEIGERT postuliert aber, daß das Güteverhältnis einen einfachen Wert haben müsse, und hat demgemäß diese Abhandlung unter dem Titel „Über die Bestätigung des EINSTEIN'SCHEN Äquivalentgesetzes in einer sehr einfachen photochemischen Reaktion“ veröffentlicht. Zur Erklärung des Güteverhältnisses $1/2$ nehmen W.-B. an, daß es von der Orientierung der Molekel gegen den Lichtstrahl abhängt, ob die Absorption photochemisch wirksam ist oder nicht. Gegen diese Erklärung sind von verschiedenen Seiten (ORNSTEIN, BOWEN, FRANCK und mir) Bedenken erhoben worden, die auch durch W.-P. nicht widerlegt sind. W.-P.

¹ Z. physikal. Chem. B 18, 1932, S. 367.

² Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 68, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 236.

³ Z. physikal. Chem. 120, 1926, S. 24, (abgekürzt WB).

⁴ Ebendort, Bodensteinband 1931, S. 775, (abgekürzt WP).

haben weitere Versuche ausgeführt, welche für das Güteverhältnis ähnlich schwankende Werte ergaben. Sie konnten aber immerhin den Schluß ziehen, daß ein Einfluß der Intensität oder der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sowie der Konzentration des Aldehyds auf die Quantenausbeute nicht erkennbar ist. Als neu kam hinzu, daß bei der Wellenlänge $313\text{ m}\mu$ auch das vom Lösungsmittel absorbierte Licht den Aldehyd ebenso (mit dem Güteverhältnis $1/2$) umwandelt wie das von ihm selbst absorbierte, ferner, daß bei der Wellenlänge $405\text{ m}\mu$ das Güteverhältnis mit abnehmender Aldehydkonzentration stark ansteigt (bis 0.843 bei den Mittelwerten, bis 1.025 bei einem einzelnen Versuch). Die Verfasser halten diese Abweichung von $1/2$ für reell. An der Annahme, daß die Wirksamkeit der Strahlen von der Orientierung der Molekeln abhängt, halten sie fest, wenn sie auch die früher entwickelte besondere Form dieser Annahme „kaum“ aufrechterhalten. Zur Erklärung des Ansteigens des Güteverhältnisses über $1/2$ nehmen sie Ungültigkeit des BEERSCHEM Gesetzes an.

Nebenbei sei bemerkt, daß WEIGERT und PRUCKNER bei $313\text{ m}\mu$, wo das Lösungsmittel Azeton stark absorbiert, unrichtig gerechnet haben. Als dekadischen Extinktionskoeffizienten der Lösung von 1 g Aldehyd in 100 cm^3 fanden sie 44.8 . Nun setzen sie $J = J_0 \cdot 10^{-44.8 C \times l}$, wo C die Konzentration des Aldehyds, l die Schichtdicke ist. Da aber die Extinktionskonstante des Azetons selbst 22.1 ist, ist anzusetzen $44.8 = k + 22.1$, wo die Extinktionskonstante des Aldehyds $k = 22.7$ ist. Die Extinktionskonstante einer Lösung von der Konzentration C ist also $22.7C + 22.1$. Für die Schlüsse ist das unwesentlich; es ändert sich nur das eine, daß bei $C = 0.02$ die Absorption vollständig bleibt und das Güteverhältnis von 0.370 auf 0.329 zurückgeht.

Meine Auffassung ist die, daß das Güteverhältnis $1/2$ zwar ungefähr, aber nicht genau nachgewiesen ist und daß die derzeit nicht durch Versuche anderer Art prüfbare Annahme eines Einflusses der Orientierung der Molekeln auf die photochemische Wirkung des Lichtes entbehrlich ist; die Annahme der Inaktivierung eines Teiles der aktivierten Molekeln (durch Stöße zweiter Art) reicht völlig aus. Schon WARBURG⁵ hat dies bei der Umwandlung der Fumarsäure und der Maleinsäure im Licht angenommen; daß er sich über die Natur der angeregten Molekeln eine spezielle Vorstellung gebildet hat, ist unwesentlich. Die Erklärung durch teilweise Inaktivierung umwandlungsfähiger aktivierter Molekeln durch Stöße ist auch durch die Arbeit von W.-P.

⁵ Chem. Centr. 1920, (I) S. 199.

nicht widerlegt. Auch die Annahme der Ungültigkeit des gut beglaubigten BEERSCHE^N Gesetzes halte ich für entbehrlich.

Ich hatte in meiner früheren Mitteilung gezeigt, daß der von mir berechnete Teil der Versuche von W.-B. sich durch die Annahme einer teilweisen Inaktivierung und endlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der nachfolgenden Dunkelreaktionen genauer darstellen läßt als durch das Güteverhältnis 1/2 und darauf hingewiesen, daß sich so der Unterschied zwischen dem Verhalten in Lösung (Güteverhältnis ungefähr 1/2) und im festen Zustand (Güteverhältnis 1 nach BOWEN, HARTLEY, SCOTT und WATTS) begreifen läßt.

Die Benützung der damals von mir verwendeten Formel bedarf einer Rechtfertigung. Sie ist für den Fall abgeleitet, daß nur der Ausgangsstoff absorbiert. Bei 366 $m\mu$ absorbiert aber auch die gebildete Säure stark. Trotzdem ist die Formel als Näherung brauchbar, da der Umsatz im Mittel nur 7% (im höchsten Fall 19%) war. Während des Versuches ist im Mittel nur eine halb so große Menge von Nitrosobenzoessäure da.

Meine Berechnung kann geradezu als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß ein Quant eine Molekel aktiviert. Ich habe damals aus den Versuchen die Geschwindigkeitskonstante $k/s = 0.00695$ errechnet, wo $s = 1$. Dieser Wert stimmt fast völlig mit dem theoretischen überein. Um dies zu sehen, muß man den theoretischen Wert $366/28.415 \times 10^6$ ($m\mu$, cal, sec, Mol./ cm^2) auf die WEIGERTSCHE^N Einheiten umrechnen. Das erfordert wegen der Konzentrationseinheit Multiplikation mit 15100 (151 Molgewicht des Nitrobenzaldehyds), ferner wegen der Zeiteinheit Stunde mit 3600 und wegen der Energieeinheit 10^{-5} cal. mit 10^{-5} . Das gibt 0.00700.

Die von mir verwendeten Formeln waren nur für den Fall starker Absorption in einfacher Weise verwendbar. Eine umfassendere Prüfung erfordert die Berücksichtigung der Absorption des Produktes und des Lösungsmittels. Hiefür geeignete Formeln leite ich in der ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinenden Abhandlung „Weitere Beiträge zur photochemischen Kinetik“ ab. Dabei wird angenommen, daß die Dunkelreaktionen sehr rasch verlaufen. Die im folgenden angegebenen Formelnummern beziehen sich auf diese Abhandlung. Die diesen Formeln zugrunde liegende Voraussetzung guter Durchmischung ist für die WEIGERTSCHE^N Versuche als zutreffend erwiesen⁶.

Die Formeln fordern, daß das richtig berechnete Güteverhältnis gleich ist dem in das Endprodukt verwandelten Bruchteil der aktivierten Molekeln. Dieser Bruchteil hängt von der Lichtstärke und der Konzentration nicht ab und kann auch von

⁶ WEIGERT und KUMMERER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1212.

der Wellenlänge unabhängig sein, entsprechend dem Befund von W.-P. Um zu prüfen, ob diese Formeln nicht bloß zur qualitativen, sondern auch zur quantitativen Darstellung der Versuche ausreichen, habe ich zehn Versuche von W.-B. berechnet (Nr. I—X der nachfolgenden Tabelle).

Versuche von W.-P. konnten nicht berechnet werden, da die Abhandlung nur abgeleitete Zahlen enthält und mir die Dissertation PRUCKNER nicht zugänglich ist. Als Geschwindigkeitskonstante der Lichtreaktion k wurde der theoretische Wert $1/Nh\nu$ verwendet. Die Extinktionskoeffizienten des Nitrobenzaldehyds k_1 und der Nitrosobenzoesäure k_2 wurden den Arbeiten von W.-B. und W.-P. entnommen. Die Werte sind:

λ m μ ..	366	405	436
k_1	12·20	0·951	0·0153
k_2	13·7	0·62	0·130
$1/k$ (cal)	77636	70159	65171

Die Absorption des Azetons wurde vernachlässigt, was auch WEIGERT tat. Eine Ausnahme macht nur die später zu besprechende Nr. XI. Anschließend an das von WEIGERT angenommene Güteverhältnis 1/2 wurde angenommen, daß die Hälfte der aktivierten Molekeln sich in das Endprodukt verwandelt. Dann muß das richtig berechnete Güteverhältnis denselben Wert haben. Es soll hiedurch nicht gesagt werden, daß für diese Konstante (die einzige, welche den Versuchen angepaßt werden kann!) nicht auch eine etwas andere Zahl verwendet werden könnte. Die berechneten Ausbeuten sind überwiegend kleiner als die gefundenen; das würde eine Erhöhung dieser Zahl rechtfertigen. Zu derselben Vermutung führt meine frühere Berechnung unter Annahme endlicher Geschwindigkeit der Dunkelreaktionen, welche ein Ansteigen des Güteverhältnisses mit der Zeit bis zu einem Grenzwert von ungefähr 0·6 ergeben hat.

Um klarzustellen, welche Versuchsfehler WEIGERT selbst als möglich betrachtet, wurden die Umsätze Cs' berechnet, welche auftreten müßten, damit das in WEIGERTSCHER Art gerechnete Güteverhältnis genau 1/2 wird. WEIGERT berechnet das absorbierte Licht so, als wenn nur der Aldehyd absorbieren und seine Konzentration unverändert bleiben würde; das ist nur bei kleinem Umsatz näherungsweise zulässig. Er setzt also als absorbiertes Licht $J_0(1 - 10^{-k_1 Cs})$, wo k_1 die Extinktionskonstante der Lösung von 1 g Aldehyd in 100 cm³, C Anfangskonzentration des Aldehyds, ebenso wie alle anderen hier angeführten Konzentrationen in dieser Einheit, S Schichtdicke, J_0 auf den cm² in 1'' auftreffende Lichtenergie. Sein Güteverhältnis ist also $\gamma = SCsN h\nu / 15100 J_0 t (1 - 10^{-k_1 Cs})$, wo t Zeit in Sekunden. Durch Ausrechnen von Cs aus dieser Formel unter Einsetzung von $\gamma = 1/2$ entstanden die Cs' der Tabelle. Die absorbierten Energien wurden nach Gl. 8—10, bei Nr. XI nach Gl. 18, 20, 22 berechnet.

Die Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung der beobachteten und der aus meinen Formeln berechneten Cs (Konzentration des Endproduktes) den Fehlergrenzen der Versuche entspricht. Das gilt auch für Nr. III, da WEIGERT bei Nr. V einen

ebenso großen Fehler als zulässig ansieht. Die Abweichungen können z. T. auch auf der Unsicherheit der Extinktionskonstanten beruhen (vgl. die Zusammenstellung bei W.-P., S. 778).

Unter γ sind Güteverhältnisse angeführt, die sich aus den von mir berechneten, also genau dem Güteverhältnis 1/2 entsprechenden C_S ergeben, wenn man das Güteverhältnis in der WEIGERTSCHEN Art rechnet. Man sieht, daß diese Rechenweise bei größerem Umsatz (z. B. Nr. V) zu großen Fehlern führt. Für eine genaue Ermittlung des wahren Wertes des Güteverhältnisses ist also eine sichere Kenntnis der Extinktionskonstanten und Vermeidung von Vernachlässigungen bei der Rechnung nötig.

Anschließend sind zwei weitere Berechnungen (Nr. XI u. XII) angeführt, welche sich auf das von W.-P. beobachtete Ansteigen des Güteverhältnisses bei $\gamma = 405$ und kleinen Konzentrationen beziehen. Das BEERSCHE Gesetz wäre erst zu bezweifeln, wenn andere Erklärungsmöglichkeiten für das Ansteigen mit Sicherheit ausgeschlossen sind. Man kann an eine einseitige Wirkung von Versuchsfehlern denken. Auch wäre vielleicht zu untersuchen, ob nicht der Umstand eine Rolle spielt, daß gerade bei diesen Versuchen das Licht stärker inhomogen war⁷. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit, die eben durch die Berechnungen XI u. XII veranschaulicht werden soll, ist die, daß bei kleiner Konzentration selbst eine schwache Absorption des Lösungsmittels nicht vernachlässigt werden darf. Azeton ist in dicken Schichten gelb. Es wird daher bei $\gamma = 405$ nicht völlig durchlässig sein. Ich habe versuchsweise bei Nr. XI seinen dekadischen Extinktionskoeffizienten zu 0.005 gesetzt, was bei der Schichtdicke 1 cm einer Absorption von 1% entspricht. Dann sind die Koeffizienten des Aldehyds und der Säure auf 0.946 und 0.615 abzuändern. Die Absorption des Azetons ist als *photochemisch wirksam* angenommen. Daneben ist in Nr. XII die Rechnung für den Fall geführt, daß Azeton nicht absorbiert. Man sieht, daß die Absorption des Azetons ein Ansteigen des nach WEIGERT berechneten Güteverhältnisses bewirken kann.

Noch nicht erklärte Zeichen der Tabelle. W.-B. Versuchsnummer bei WEIGERT und BRODMANN. Gl. Nummer der Formeln, nach denen gerechnet wurde. t Versuchsdauer. $J_0 t$ gesamte eingestrahle Lichtenergie (cal. für 1 cm²). E gesamte absorbierte Energie. % dasselbe in % der eingestrahnten, $E_1 + E_L$ photochemisch wirksame Energie, E_2 vom Reaktionsprodukt absorbierte Energie, E_L ist nur bei Nr. XI um Null verschieden. Schichtdicke immer 1 cm.

⁷ Vgl. R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 295.

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
$\lambda m\mu$	366	366	366	366	366	405
W.-B.	IV b	IX a	II b	VIII b	X b	I a
Gl.	5	5	5	5	3	5
t	1 ^h	2 ^h	3 ^h 40'	4 ^h 25'	5 ^h 30'	6 ^h 15'
C	0·5	0·4	0·2	0·1	0·05	2·0
$10^3 C_S$ ber.	9·42	16·15	30·89	30·92	26·12	42·6
$10^3 C_S$ gef.	9·70	19·93	38·1	35·3	31·25	46·7
$10^3 C_S'$	9·52	16·52	33·77	35·46	37·78	46·86
$10^3 J_0 t$	97·92	169·92	348·48	387·96	514·8	441·0
$10^3 E$	97·92	169·92	348·44	387·96	393·8	398·9
%	100	100	100	100	76·5	90·45
$10^3 (E_1 + E_L)$	96·88	166·05	317·69	317·88	268·6	396·1
$10^3 E_2$	1·04	3·87	30·75	70·08	125·2	2·8
γ	0·495	0·489	0·457	0·436	0·346	0·455
Nr.	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$\lambda m\mu$	405	436	436	436	405	405
W.-B.	V a	V a	III a	V c	—	—
Gl.	3	3	7	7	17	7
t	6 ^h	27 ^h	17 ^h 30'	27 ^h	1 ^h	1 ^h
C	0·5	8·0	1·0	1·0	0·02	0·02
$10^3 C_S$ ber.	35·38	21·51	2·069	3·03	0·411	0·329
$10^3 C_S$ gef.	35·65	20·61	2·73	2·69	—	—
$10^3 C_S'$	36·50	21·57	2·07	3·04	—	—
$10^3 J_0 t$	509·76	758·16	516·6	758·2	72·0	72·0
$10^3 E$	336·76	187·9	18·12	26·54	3·853	3·076
%	66·1	24·8	3·5	3·5	5·35	4·27
$10^3 (E_1 + E_L)$	328·80	185·7	17·86	26·19	3·832	3·059
$10^3 E_2$	7·96	2·2	0·26	0·34	0·021	0·017
γ	0·485	0·499	0·499	0·498	0·622	0·496

Das Schlußergebnis ist, daß wahrscheinlich alle von WEIGERT beobachteten Erscheinungen durch die Annahme einer teilweisen Inaktivierung der aktivierten Molekeln erklärt werden können.