

Zur Lichtumlagerung von o-Nitrobenzaldehyd zu o-Nitrosobenzoessäure

Von

L. KÜCHLER und F. PATAT

I. Chemisches Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 9. 6. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 2. 7. 1936)

Mit 5 Figuren im Text

Einleitung und Problemstellung.

o-Nitrobenzaldehyd lagert sich beim Bestrahlen mit Licht von Wellenlängen kürzer als 4500 ÅE in o-Nitrosobenzoessäure um. Es lag nahe anzunehmen, daß die Reaktion innermolekular verläuft, d. h. daß der Primärprozeß direkt zu der, der Messung zugänglichen Verbindung führt. Deshalb wurde die Reaktion von WEIGERT¹ im Jahre 1925 zur Bestätigung des photochemischen Äquivalentgesetzes herangezogen. Die sehr genauen Messungen ergaben nahe um 0,5 gelegene Werte für die Quantenausbeute in acetonischer Lösung. Derselbe Wert wurde später in Ligroinlösung² und in festem Zustand^{2, 3} gefunden. Die Deutung dieses niedrigen Wertes war, vor allem deshalb, weil er das einfache Verhältnis $\frac{1}{2}$ darstellt, die Absicht einer ganzen Reihe experimenteller und theoretischer Arbeiten.

WEIGERT machte zuerst die Annahme, daß die Wirksamkeit des Lichtes von der Orientierung der Moleküle gegen das einfallende Licht abhängt. Er stützt sich dabei besonders auf die Versuche von PADOA^{3a}, der die Zersetzung einzelner Kristalle im Polarisationsmikroskop untersuchte und eine Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von der Orientierung der Kristalle zur Polarisationsebene feststellte. Dagegen hat BOWEN³, der ebenfalls die Umlagerung im gewöhnlichen und polarisierten Licht untersuchte, die Umsätze im selben Verhältnis, wie die eingestrahnten Intensitäten gefunden. Dieser Widerspruch kann hinreichend durch die Annahme einer optischen Anisotropie der o-Nitrobenzaldehydkristalle erklärt werden. Experimentell nach-

¹ F. WEIGERT und L. BRODMANN, Z. physik. Chem. **24** (1926) 120; WEIGERT und PRUCKNER, Z. physik. Chem. Bodensteinfestb. (1931) 775.

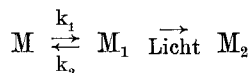
² LUCY und LEIGHTON, J. chem. Physics **2** (1934) 756.

³ BOWEN, HARTLEY und SCOTT, J. chem. Soc. London **125** (1924) 1218.

^{3a} M. PADOA, Atti Accad. Lincei [5] **28** (1919) 372.

gewiesen wurde der Dichroismus von ZIMMER⁴. Bei sehr dünnen Kristallen wird nicht alles Licht absorbiert, daher infolge des Dichroismus in der einen Schwingungsrichtung mehr, als in der anderen, was einen verschiedenen großen Umsatz mit sich bringt.

Eine zweite Möglichkeit wäre, daß nicht das normale Molekül sondern ein Zwischenstoff reagiert⁵:



Dann kommt ein Gütefaktor kleiner als 1 durch das der Lichtreaktion vorgelagerte Gleichgewicht zustande. Ein solches Gleichgewicht müßte temperaturabhängig sein. Nach den Untersuchungen von ZIMMER⁴, der das Spektrum im Ultraroten zwischen 0·8 und 5 μ bei Temperaturen von 25° und 70° C untersuchte, tritt aber eine wesentliche Veränderung des Spektrums mit der Temperatur nicht ein. Auch sonst sprechen keine stichhaltigen Gründe, weder chemischer noch physikalischer Natur, dafür, daß ein Gleichgewicht zweier Tautomerer vorliegt⁶. Ebenso können die Versuche von JANSSEN⁵ über die Umwandlung des Nitroterephthalaldehyds, der eine analoge Umlagerung zu 2-4-1-Nitrosoterephthalaldehydsäure erleidet, wobei eine deutliche Abhängigkeit der Ausbeute von der Erregungsenergie und von der Erregungszeit gefunden wird, einfach erklärt werden. Man muß nur berücksichtigen, daß nicht nur der Ausgangsstoff, sondern auch das Endprodukt absorbiert. Dieses wirkt als inneres Lichtfilter und der dadurch verursachte Effekt wird in dem Maße größer, in dem sich das Endprodukt bildet. Es ist offenbar auch hier nicht erforderlich, eine der Lichtreaktion vorgelagerte Umlagerung anzunehmen, wie dies JANSSEN tut. Beim o-Nitrobenzaldehyd ist überdies die Quantenausbeute weitgehend von der absorbierten Energie unabhängig (WEIGERT l. c.), was mit der Annahme eines Zwischenkörpers schlecht vereinbart ist, da ein solcher bei starker Absorption eine viel größere Verarmung zeigen müßte, als bei schwacher.

WEGSCHEIDER⁷ wies darauf hin, daß eine Quantenausbeute kleiner als eins, ganz einfach mit einer Energiezerstreuung durch Stöße erklärt werden kann. Der genaue Wert $\frac{1}{2}$, der

⁴ K. ZIMMER, Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 239.

⁵ TANASESCU, Bull. Soc. chim. France (4) 39 (1926) 1443; (4) 41 (1927); (4) 43 (1929) 1117; JANSSEN, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 241.

⁶ Näheres bei ZIMMER l. c.

⁷ WEGSCHEIDER, Mh. Chem. 52 (1929) 68; 62 (1933) 113.

für die Quantenausbeute gefunden wurde, erscheint bei dieser Erklärung freilich als Zufall. Bedenkt man, daß die Quantenausbeute in einem polaren (Aceton) und in einem unpolaren (Ligroin) Lösungsmittel und im festen Zustand die gleiche ist, so wird diese Erklärung noch unbefriedigender.

Das veranlaßte LUCY und LEIGHTON⁸ für das Ausmaß der In-solchen liefert die Abschätzung der gegenseitigen Beeinflussung der Aktivierung einen innermolekularen Grund heranzuziehen. Einen Nitro- und Aldehydgruppe. Es ergibt sich nämlich, daß die beiden Gruppen bei Zimmertemperatur in der freien Drehbarkeit behindert sind und daß sie in einer Ebene mit dem Benzolring liegen. Lichtabsorption erfolgt in einer NO-Bindung der NO₂-Gruppe. Ist diese NO-Bindung der Aldehydgruppe benachbart, so kann die Reaktion eintreten; absorbiert die entfernte N-O-Bindung, so muß die Energie, soll es zur Reaktion kommen erst in die benachbarte übergehen. Alle Energie, die nicht zur Reaktion verwendet wird, wird von außen durch Stöße dissipiert. Auf die quantitative Seite dieser Vorstellungen, die nach unseren Versuchen unrichtig sein muß, kommen wir ausführlich zurück.

Ganz anders glaubt ZIMMER (l. c.) die Quantenausbeute halb erklären zu können. Er nimmt an, daß primär ein Sauerstoffatom abgespalten wird, das den Molekülverband verläßt und sich erst sekundär wieder mit dem Restmolekül vereinigt. Dabei kann die Bindung am Kohlenstoff oder am Stickstoff erfolgen, also o-Nitrosobenzoesäure oder o-Nitrobenzaldehyd gebildet werden. Gemessen wird aber nur die gebildete Säure, daher ist $\frac{1}{2}$ als Güteverhältnis zu erwarten. ZIMMER stützt sich bei dieser Annahme auf das kontinuierliche Absorptionsspektrum⁹, das auf Dissoziation schließen läßt und darauf, daß er bei der Reaktion sowohl den Sauerstoff als auch das andere Spaltstück, den o-Nitrosobenzaldehyd, durch seine Experimente nachgewiesen glaubte.

Wir sehen aus dem Vorhergehenden, daß trotz der zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten für die Erklärung der Größe der gefundenen Quantenausbeute noch immer folgende verschiedene Möglichkeiten bestehen:

1. Ein Teil der absorbierten Lichtenergie geht durch Stöße zweiter Art verloren, wobei das Ausmaß der Desaktivierung zufällig $\frac{1}{2}$ ist.

⁸ LUCY und LEIGHTON, J. chem. Physics 2 (1934) 760.

⁹ PURVIS und MAC CLELAND, J. chem. Soc. London 103 (1913) 1088; JANSSEN l. c.

2. Für die Quantenausbeute $\frac{1}{2}$ ist der Bau bzw. die Bewegungsform des Moleküls verantwortlich zu machen.

3. Der Primärprozeß besteht in der Abspaltung von Sauerstoffatomen.

Von diesen Möglichkeiten ist eigentlich nur die unter 3. angeführte experimentell gestützt. Aber gerade dagegen bestehen schwerwiegende Bedenken allgemeiner Art¹⁰. Es war daher die Absicht der Arbeit solches experimentelles Material zu gewinnen, das eine Entscheidung über den Mechanismus der Umlagerung möglich machte. Wir haben dabei die Untersuchung der Reaktion auf die Gasphase erstreckt, um dadurch von vornherein den schlecht definierten Lösungszustand zu vermeiden. Und es ist so tatsächlich trotz der hinzutretenden experimentellen Schwierigkeiten gelungen, die Eigenart dieser Umlagerung klarzustellen.

Versuchsanordnung und Ergebnisse.

a) Die Substanzen.

o-Nitrobenzaldehyd: Verwendet wurde das Merkpräparat „Nitrobenzaldehyd ortho-Schmp. ca. 44° pro analysi“. Für die Untersuchung des Dampfdruckes, der Extinktion und des Spektrums wurde es bei rotem Licht zweimal aus Wasser umkristallisiert und im Dunklen aufbewahrt. Der Schmp. blieb dabei konstant: 43°5'. Ebenso war die Extinktion nach dem ersten und zweiten Umkristallisieren gleich.

o-Nitrosobenzoesäure wurde aus o-Nitrobenzaldehyd durch Belichten einer konzentrierten benzolischen Lösung mit Sonnenlicht oder mit der Quarzlampe dargestellt. Die ausgefallene Säure wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und schließlich aus heißem Eisessig umgereinigt. Die kleinen weißen Kriställchen zeigten einen Zersetzungspunkt bei ungefähr 180°.

Aceton als Lösungsmittel für die Bestimmung der Quantenausbeute wurde mit Weinsäure und Kaliumcarbonat geschüttelt und jedesmal abdestilliert. Das so gereinigte Aceton hatte einen sehr kleinen, konstanten Laugenverbrauch, der sich auch bei längerem Belichten nicht änderte (Tabelle 2, Versuch 9).

Hexan und **Alkohol** als Lösungsmittel für die Bestimmung der Extinktion wurden, nach den Vorschriften in WEIGERTS „Optische Methoden der Chemie“, Akadem. Verlagsg. Leipzig, 1927, Seite 212 und 213 gereinigt.

Stickstoff: Bombenstickstoff wurde über glühendes Kupfer und durch Ausfrierfallen, die mit flüssiger Luft gekühlt waren, geleitet.

b) Der Dampfdruck des o-Nitrobenzaldehyds.

Eine Voraussetzung für das Arbeiten in der Gasphase war die Kenntnis des Dampfdruckes von o-Nitrobenzaldehyd. Da in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben vorliegen, wurde der Dampfdruck bei mehreren Temperaturen zwischen 55 und 157°C gemessen. Etwa 0.2 g Aldehyd wurden in einem kleinen

¹⁰ Siehe LUCY und LEIGHTON l. c. und die Diskussion auf Seite 287.

Kugelrohr, an das ein kurzes Quecksilbermanometer angeschmolzen war, im Vakuum eingeschmolzen. Ein großes Becherglas mit ungefähr 2 l Glycerin, das mit einem kleinen Rührwerk gerührt wurde, diente als Temperaturbad. Der Druck wurde am Quecksilbermanometer abgelesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Dampfdruck des o-Nitrobenzaldehyd.

t	$1/T \cdot 10^5$	p	$\log p$
55	304	1'0	0'0
67	292	1'4	0'15
79	284	2'9	0'46
88	277	3'7	0'57
98	270	4'5	0'65
103	266	5'0	0'70
114	258	6'9	0'84
132	253	9'3	0'97
132	247	14'1	1'15
134	245	14'3	1'16
142	240	19'9	1'30
146	238	21'2	1'33
157	232	26'9	1'43

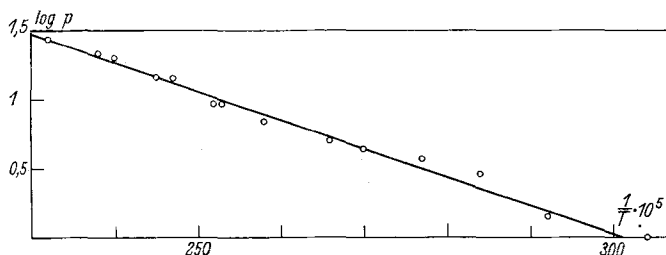


Fig. 1. Dampfdruck des o-Nitrobenzaldehyd.

In Figur 1 ist $\log p$ gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich eine molare Verdampfungswärme von $Q = 9600$ cal.

c) Die Extinktion.

Die Extinktion des o-Nitrobenzaldehyd wurde nach der photographischen Methode mit Hilfe eines „Spekker Ultraviolett-Photometer H 237“ in Verbindung mit dem Spektographen E 316 der Firma Adam Hilger zwischen 4000 und 2300 AE bestimmt. Da die Dimensionen des Photometers das Anbringen einer heizbaren Küvette von ausreichender Länge zur Messung der Extinktion des dampfförmigen o-Nitrobenzaldehyd nicht gestatteten, wurden Lösungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, in einem polaren (Äthylalkohol) und in einem unpolaren (Hexan), verwendet. Die Extinktion stimmt in beiden Lösungsmitteln vollständig überein (Figur 2). Daraus folgt, daß die Extinktion durch das Lösungsmittel nicht beeinflußt wird, woraus man weiter schließen kann, daß auch die gleichen

Werte für die Extinktion des dampfförmigen Aldehyds gesetzt werden können. In Figur 2 ist $\log \varepsilon$ (definiert durch $I/I_0 = 10^{-\varepsilon cd}$, c Mol/Liter, d Schichtdicke in cm) gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Extinktion steigt in dem ge-

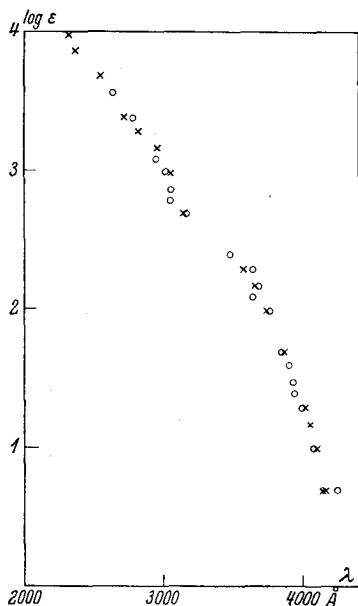


Fig. 2. Extinktion des o-Nitrobenzaldehyds in Alkohol (o) und in Hexan (x).

messenen Bereich monoton an. Der dekadische Extinktionskoeffizient β beträgt bei 3660 AE, in welchem Spektralgebiet wir die Quantenausbeute gemessen haben, 150 ($\log \varepsilon = 2.18$). Die Werte stimmen mit den in der Literatur für einzelne Wellenlängen angegebenen im allgemeinen gut überein¹¹.

d) Das Absorptionsspektrum des dampfförmigen o-Nitrobenzaldehyd.

Das Absorptionsspektrum wurde ebenfalls mit dem mittleren HILGER-Spektrographen aufgenommen. Als Lichtquelle wurde eine Wasserstofflampe verwendet, die mit 5000 V betrieben wurde. Als Absorptionsküvette diente das gleiche Quarzrohr, das bei der Bestimmung der Quantenausbeute verwendet wurde¹². Insgesamt wurden Aufnahmen bei Drucken von 1 bis 30 mm Hg, entsprechend Temperaturen zwischen 62 und 164°C ge-

macht. Der Befund von PURVIS (l. c.) und JANSSEN (l. c.) wurde bestätigt. Das Absorptionsspektrum ist auch noch bei 1 mm Druck streng kontinuierlich, ohne Andeutung irgend einer Struktur.

e) Die Quantenausbeute in der Gasphase.

Als Vorbereitung für die Bestimmung der Quantenausbeute wurde vorerst qualitativ die Umlagerung in Gasphase in verschiedenen Wellenbereichen bei verschiedener Temperatur untersucht. Gleichzeitig sollte durch diese Versuche die Annahme ZIMMERS geprüft werden.

Die dazu verwendete Apparatur zeigt Fig. 3. o-Nitrobenzaldehyd, der sich in einem Quarzkölbchen, das durch ein Glycerinbad auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden konnte, befand, wurde durch ein 1.6 cm weites Quarzrohr destilliert, das in der einen Brennnlinie eines zylindrischen Spiegels von elliptischer Basis (große Halbachse 8 cm) aus Nickelblech lag (Fig. 3a). In der anderen Brennnlinie war in einem Abstand von 10 cm eine Quarzquecksilberlampe (Betriebsstrom 3.5 A bei 160 V Klemmenspannung) angebracht. Unmittelbar hinter der belichteten Zone war das Quarzrohr zu einer Kapillare verengt, die dafür sorgte, daß der Druck des o-Nitrobenzaldehyds im Reaktionsrohr nicht zu klein wurde. Anschließend folgen 3 U-förmige Ausfrierfallen, die zur Analyse dienen.

¹¹ Siehe WEIGERT l. c., LUCY und LEIGHTON geben für 3660 AE einen etwas höheren Wert an.

¹² Siehe Seite 282.

Über das Reaktionsrohr war im belichteten Teil ein zweites $3,2\text{ cm}$ weites und 16 cm langes Quarzrohr konzentrisch gestülpt, mit ihm verschmolzen und mit Zu- und Ablauf versehen. Durch Einfüllen verschiedener Filterflüssigkeiten in diesen Filtermantel konnte die Reaktion in verschiedenen Wellenlängenbereichen untersucht werden. Der belichtete Teil des Rohres wurde durch die Strahlung der Quarzlampe selbst geheizt und durch Kühlung mit einem Ventilator auf der gewünschten Temperatur gehalten.

Als Filtersubstanzen mußten Flüssigkeiten gefunden werden, deren Siedepunkte oberhalb 150°C liegen. Außerdem durften sie sich trotz der äußerst in-

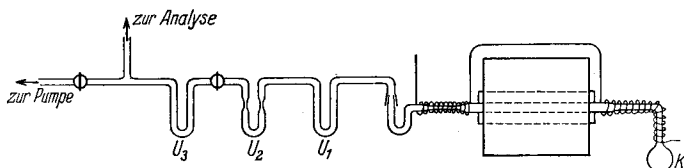


Fig. 3.

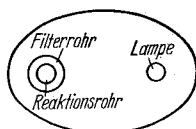
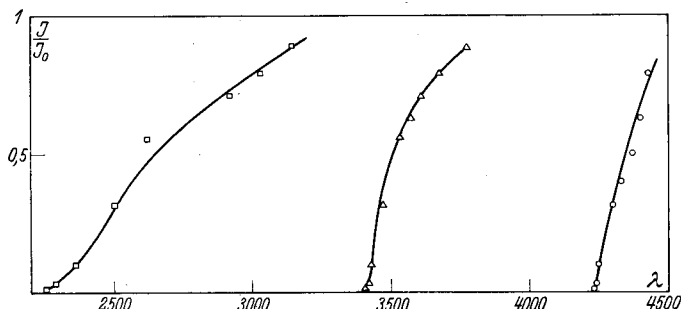


Fig. 3a.

tensiven Bestrahlung nicht so sehr zersetzen, daß sich die Durchlässigkeitsgrenze der Lösung während eines Versuches, d. i. in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden, merklich verschob. Als Filtersubstanz größter Durchlässigkeit wurde reines Glycerin, das fast das gesamte Spektrum der Quarzquecksilberlampe durchläßt, verwendet. Daß bei

Fig. 4. Durchlässigkeit bei 1 cm Schichtdicke.

□ reines Glycerin, Δ 15% Lösung von Dibenzyl in Dekalin, $\circ$ reines Nitrobenzol.

diesen Versuchen überhaupt eine Flüssigkeit in das Filterrohr gefüllt wurde, hatte den Zweck, eine gleichmäßige Temperatur des Reaktionsrohres zu bewirken. Für die Versuche im Wellenlängenbereich $\lambda > 3500\text{ AE}$ verwendeten wir eine 15%ige Lösung von Dibenzyl in Dekalin, für $\lambda > 4300\text{ AE}$ reines Nitrobenzol. Fig. 4 zeigt für die verwendeten Filter das von einer 1 cm dicken Schicht durchgelassene Licht in Bruchteilen des eingestrahnten.

Die Quantenausbeute wurde relativ zu der in acetonischer Lösung bestimmt. Damit ist der Vorteil verbunden, daß methodische Fehler (z. B. bei der Bestimmung des Reaktionsproduktes oder die Verwendung nicht vollständig monochromatischen Lichtes) herausfallen, ganz abgesehen davon, daß eine überzeugende Absolutbestimmung recht schwierig gewesen wäre.

Fig. 5 zeigt die Versuchsanordnung. Als Lichtquelle diente aus Intensitätsgründen¹³ die gleiche Quarzquecksilberlampe, die wir bei den Vorversuchen verwendet haben. Bei Kühlung mit einem in $\frac{3}{4}m$ Entfernung festmontierten Ventilator brante sie mit 6 A Betriebsstrom bei 95 V Klemmenspannung. Strom

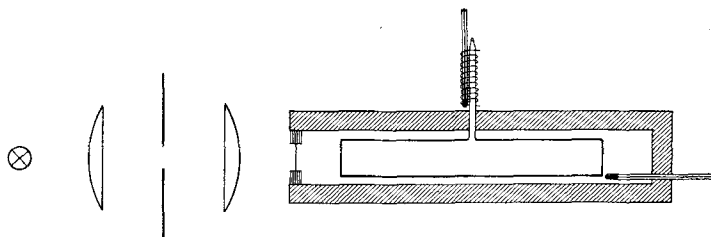


Fig. 5.

und Spannung wurden während der Versuche dauernd kontrolliert; die maximalen Schwankungen des Wattverbrauches betrugen $\pm 4\%$, doch war der durchschnittliche Verbrauch während der ganzen Belichtungszeit auf 2% konstant. Mit Hilfe von 2 Quarzlinsen und einer Blende wurde ein praktisch paralleles Lichtbündel erzeugt. Das Licht fiel durch ein Schwarzglasfilter, das sich in der Vorderwand des Ofens befand, in das Reaktionsgefäß. Das Filter hatte folgende Charakteristik:

Wellenlänge in $m\mu$. . .	405	366	330	313	302
Durchlässigkeit in % . .	0	80	55	15	2

Berücksichtigt man noch die verschiedene Intensität der 3 durchgelassenen Liniengruppen, so verhalten sich die Intensitäten im durchgelassenen Licht wie 12:1:11. Man kann also praktisch mit monochromatischem Licht von der Wellenlängen 366 μm rechnen. Damit haben wir mit einer Wellenlänge gearbeitet, für die die Quantenausbeute in acetonischer Lösung am häufigsten und genauesten bestimmt wurde.

Das Reaktionsgefäß war bei den Gasversuchen ein Quarzrohr von 4'5 cm Durchmesser und 40 cm Länge, das in der Mitte ein seitliches Ansatzrohr trug. Dieser Ansatz wurde nach dem Füllen und Evakuieren des Rohres abgeschmolzen und nach dem Versuch wieder aufgeschnitten; bei den Versuchen, bei denen die gebildete Gasmenge nach dem Versuch gemessen wurde, war der Ansatz mit einem Zertrümmerventil und einem Schliff zum Ansetzen an eine Hochvakuumapparatur versehen. An beiden Enden des Rohres waren ebene und durchsichtige Quarzplatten aufgeschmolzen. Der Ofen für das Reaktionsrohr war 50 cm lang und 5'5 cm weit. Er war in der Mitte geteilt, mit einem Einschnitt von 1 cm Breite

¹³ Orientierende Versuche mit einer Quecksilberpunktlanpe zeigten, daß in diesem Fall Belichtungszeiten von einigen Tagen notwendig gewesen wären, was wegen der Unmöglichkeit, die Versuchsbedingungen auf so lange Zeiten konstant zu halten, nicht in Frage kam.

versehen und zusammenschraubbar. Das war notwendig, da der abgeschmolzene Rohransatz etwa 3 cm herausragte. Dieser Ansatz wurde getrennt auf Ofentemperatur geheizt. Der Ofen war auf einem Schlitten befestigt, der auf zwei Schienen lief und mit Hilfe eines Anschlages leicht reproduzierbar in den Lichtweg gebracht werden konnte.

Die Lösungen wurden in einem zylindrischen Glasgefäß von 4.5 cm Durchmesser und 5 cm Länge belichtet, welches vorne durch eine ebene Quarzplatte abgeschlossen und oben mit einem Tubus versehen war. Das Quarzfenster befand sich ebenso wie das des Gasreaktionsgefäßes stets genau 6 cm hinter dem Filter.

Mit Ausnahme des Schlittens auf dem die Reaktionsgefäße angebracht waren, war die ganze Anordnung auf einer optischen Bank fest montiert, und wurde während der ganzen Versuchsreihe nicht geändert.

Die Bestimmung der gebildeten o-Nitrosobenzoesäure erfolgte durch Titration mit 1/40 norm. Barytlauge. 25 cm³ der acetonischen Lösung wurden mit der gleichen Menge im Stickstoffstrom ausgekochten Wassers und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und im Stickstoffstrom titriert. Der Umschlag des Phenolphthaleins ist, wie schon ZIMMER feststellte trotz der grünen Farbe der Lösung deutlich zu erkennen. Von dem Verbrauch wurde der Eigenverbrauch des Acetons abgezogen. o-Nitrobenzaldehyd hatte auch in größerer Konzentration keinen Einfluß auf den Verbrauch. Die Methode wurde mit Lösungen, die eine eingewogene Menge o-Nitrosobenzoesäure enthielten, geprüft und erwies sich als verläßlich und hinreichend genau. Die Fehlergrenze betrug bei 0.001 normalen Lösungen 3% und konnte durch Parallelbestimmungen noch verkleinert werden. Daher wurden die belichteten Lösungen — bei den Gasversuchen wurde das Reaktionsgefäß sorgfältig mit warmen Aceton ausgespült — stets auf 100 cm³ aufgefüllt und davon 25 cm³ für eine Titration verwendet.

Die Vorversuche wurden bei einem Druck von wenigen mm Hg und einer Temperatur im Reaktionsgefäß von rund 120° gemacht. Dabei treten neben o-Nitrosobenzoesäure flüchtige Reaktionsprodukte auf. Die gebildeten Gase wurden durch fraktionierte Destillation getrennt und der mit flüssiger Luft nicht kondensierbare Anteil durch Berührung mit weißem Phosphor auf Sauerstoff geprüft. Es wurde kein Sauerstoff gefunden. Das fragliche Gas bestand zum Großteil aus Stickoxyd. Da neben Stickoxyd Sauerstoff nicht existenzfähig ist, sondern zu NO₂ abreagiert, wurde die zwischen — 30° und — 70° kondensierbare Gasfraktion genau untersucht. Stickstoffdioxid hat bei — 35° einen Dampfdruck von 18 mm, bei — 60° einen solchen von 0.005 mm und hätte also in dieser Fraktion kondensiert werden müssen. Nach der Kondensation wurden die betreffenden U-Röhrchen abgeschmolzen. Die Röhrchen waren absolut farblos. Eine nennenswerte Menge von NO₂ hätte sich schon durch die braune Farbe bemerkbar machen müssen, da das Volumen jedes U-Röhrchens nur wenige Kubikzentimeter betrug. Sie wurden unter Lauge zerbrochen und die Lösung nach dem Ansäuern auf Nitrat und

Nitrit geprüft; mit negativem Erfolg. Dieses Ergebnis berechtigt zu der Annahme, daß bei der Photoreaktion des o-Nitrobenzaldehyds Sauerstoff zumindest nicht in Mengen, die größenordnungsmäßig mit der Menge der gebildeten o-Nitrosobenzoessäure vergleichbar sind, auftritt.

Für die geplante Bestimmung der Quantenausbeute war es nötig, die Bedingungen, unter denen bei der Umlagerung leichter flüchtige Produkte als Nitrobenzaldehyd und Nitrosobenzoessäure auftraten, näher zu untersuchen. Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Gasmengen und ihre Zusammensetzung in verschiedenen Wellenlängenbereichen.

Tabelle 2.

Durchschnittliche Gasmenge pro Stunde	Wellenlängenbereich		
	Gesamtstrahlung	$\lambda > 3500 \text{ AE}$	$\lambda > 4300 \text{ AE}$
Versuchsdauer in cm^3	4'0	0'8	0'1
Mit flüssiger Luft kondensierbar . . .	68 %	63 %	—
Mit flüssiger Luft nicht kondensierbar	32 %	37 %	—
Stickoxyd	26'5 %	22 %	—

Die Analysenwerte sind Mittelwerte aus 3 Versuchen. Man entnimmt aus der Tabelle, daß sich die Gasanteile mit der Art der Bestrahlung nur wenig ändern. Das bedeutet, daß das Auftreten von Gas nicht auf eine photochemische Nebenreaktion zurückzuführen ist, die nur deshalb bei den Versuchen in Lösung nicht gefunden wurde, weil sie erst bei kürzeren Wellenlängen einsetzt. Es muß sich also um eine rein thermische Zersetzung handeln. Da o-Nitrobenzaldehyd bei der Versuchstemperatur thermisch vollkommen stabil ist, müssen die Gase von einer sekundären Zersetzung der o-Nitrosobenzoessäure herrühren. Diesbezügliche Versuche mit reiner o-Nitrosobenzoessäure ergaben die Berechtigung dieser Annahme. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum und die Zersetzungsprodukte sind die gleichen, wie wir sie bei der Umlagerung des Aldehyds gefunden haben. Allerdings tritt diese Zersetzung der reinen Säure erst über 150° in stärkerem Umfang ein. Daß die bei der Umlagerung entstehende Säure schon bei tieferer Temperatur beträchtlich zersetzt wird, kann man wohl so verstehen, daß die entstehenden Moleküle energiereicher, als dem thermischen Gleichgewicht entspricht, sind¹⁴.

¹⁴ ZIMMERS negativer Temperaturkoeffizient ist vielleicht ebenfalls durch diese Zersetzung der Säure, deren Produkte bei der Titration nicht erfaßt werden zu erklären.

Es war nun zu untersuchen, bei welcher Temperatur die infolge dieser Zersetzung notwendige Korrektur bei der Bestimmung der Quantenausbeute erträglich klein wird. Da die Temperatur bei den beschriebenen Vorversuchen schlecht definiert war (die Brennlinie, in der die Wirkung der Strahlung am stärksten ist, liegt in der Mitte des Reaktionsrohres. Im Reaktionsgefäß wird daher eine inhomogene Temperaturverteilung herrschen) haben wir den Temperatureinfluß in der zur Bestimmung der Quantenausbeute verwendeten Apparatur untersucht. Nach der Bestrahlung wurde sowohl die gebildete Gasmenge, als auch die gebildete o-Nitrosobenzoessäure gemessen. Bei 90° werden 2—4 Moleküle Gas auf 10 Moleküle Säure gebildet, bei 130° zersetzt sich die gebildete Säure schon praktisch vollständig. Wir wählten daher eine Temperatur von 90°, bei welcher der Aldehyddampfdruck gerade genügte, um eine ziemlich vollständige Absorption (95 %) im Reaktionsgefäße zu gewährleisten.

Tabelle 3.

Versuchs- Nr.	Konzentration Mole/Liter	Belichtungs- zeit	Mole · 10 ⁵ /10 Stunden
3	0·01	24 Stunden	6·9
4	0·01	9 "	7·0
5	0·01	16 "	7·1
6	0·01	16 "	7·2
8	0·01	12·5 "	6·9
16	0·01	6 "	7·2
15	0·005	12 "	6·8
2	0·01	45 "	5·2
9	reines Aceton	12 "	< 0·2

Tabelle 3 enthält die Bezugsversuche in Lösung. Die Konzentration des Aldehyds war 0·01 molar. Die Absorption erfolgt bei dieser Konzentration praktisch vollständig in 1 cm Schichtdicke. Bei einer Belichtungszeit von 10 Stunden beträgt die umgesetzte Menge etwa 10 % des vorhandenen Aldehyds, so daß die Absorption des Reaktionsproduktes noch vernachlässigt werden kann. Bei längerer Belichtungszeit ist man dazu, wie Versuch 2 zeigt, nicht mehr berechtigt. Andererseits ist die Reaktionszone breit genug, daß eine Verarmung an Aldehyd in der ersten dünnen Schicht bei der geringen Intensität des einfallenden Lichtes auch ohne Rührung nicht zu fürchten war. Ein orientierender Versuch in einer anderen Küvette, in der die Lösung mit einem schwachen Stickstoffstrom gerührt wurde, bestätigte dies.

Tabelle 4.

Ver- suchs- Nr.	Druck des o-Nitrobenz- aldehyds in mm Hg	Druck des zugesetzten Stickstoffs	Belichtungs- zeit in Std.	Mole · 10 ⁵ in 10 Std.	Quantenausbeute nach Spalte 5 berechnet	Quantenausbeute korrigier- ter Wert
1	4·5	—	12	8·8	0·63	0·79
7	4	—	15·5	8·2	0·59	0·74
14	4	—	8	8·1	0·58	0·73
13	4	110	8	7·5	0·54	0·68
11	4	700	12·5	5·7	0·41	0·51
12	4	700	8	6·2	0·44	0·55
10	4	—	Versuchsdauer < 0·2 12 St. ohne Be- lichtung		—	—

In Tabelle 4 sind die Versuche mit dampfförmigem Aldehyd zusammengestellt. Die Quantenausbeute ist in Gasphase eindeutig größer. Die oben erwähnte Zersetzung der Nitrosobenzoesäure, sowie die unvollständige Absorption des eingestrahnten Lichtes erfordern eine Korrektur der Quantenausbeuten der Spalte 6 um $25 \pm 10\%$. Mit dieser Korrektur ergeben sich die Quantenausbeuten der Spalte 7. Diese Werte sind auf Grund der Korrektur auf ungefähr 10% richtig, stimmen aber relativ untereinander, wie die Tabelle zeigt, auf wenige Prozent überein.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus unseren Versuchen ergaben sich keine Anhaltspunkte dafür, daß Sauerstoffatome bei der photochemischen Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds den Molekülverband verlassen, es sei denn, daß diese Atome mit dem o-Nitrobenzaldehyd selbst sofort weiter reagiert hätten. In der flüssigen Phase muß diese Möglichkeit ausfallen. Wenn sie nun in der Gasphase tatsächlich bestehen soll, so erfordert dies schwer verständliche Zusatzannahmen für den Fall der Lösung. Vollends unverständlich werden aber die gefundenen Quantenausbeuten in der Gasphase und ihre Beeinflussung durch Stickstoffzusatz, wenn man an der ZIMMERschen Annahme festhält.

Andererseits zeigt eine genaue Prüfung der Argumente ZIMMERS ihre geringe Stichhaltigkeit.

Das kontinuierliche Aussehen des Spektrums eines komplizierten vielatomigen Moleküls läßt nicht die Schlüsse zu, die man aus dem (wahren) Kontinuum eines zweiatomigen Moleküls ziehen kann. Aber auch ein wahres Kontinuum bedeutet im Falle

eines Moleküls, wie des o-Nitrobenzaldehyds, nicht unbedingt Abspaltung eines Molekülteils, sondern besagt nur, daß die Energieniveaus des angeregten Zustandes energetisch unbestimmt sind, was auch durch die Möglichkeit einer spontanen innermolekularen Umlagerung hervorgerufen sein kann.

Den Nachweis von Sauerstoff führt ZIMMER mit Hilfe von Pyrogallol. Er bestrahlt Lösungen von o-Nitrobenzaldehyd und Pyrogallol mit dem gesamten Licht einer Quecksilberlampe und findet Braunfärbung. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind vollständig undurchsichtig und daher unbestimmt, besonders, da auch Licht unter 3000 AE eingestrahlt wird. Außerdem ist dieser Befund rein qualitativ. Es kann sich dabei um eine Nebenreaktion handeln, die für die Umlagerung bedeutungslos ist.

Der von ZIMMER verwendete Nachweis des o-Nitrosobenzaldehyds als p-Nitrophenylhydrazon ist zwar sehr empfindlich, aber nicht spezifisch und wird in genau gleicher Weise auch von Nitrobenzaldehyd geliefert. Wir konnten nämlich mit der geringen Menge von o-Nitrobenzaldehyd, die beim Erkalten einer heißen wäßrigen Lösung gelöst bleibt, die gleiche Reaktion mit p-Nitrophenylhydrazin erhalten. Dabei war der verwendete Nitrobenzaldehyd bei rotem Licht zweimal umkristallisiert und die Lösung im Dunkeln hergestellt worden.

Nach allen diesen Gesichtspunkten ist wohl die primäre Abspaltung eines Sauerstoffatoms als Erklärung für die Quantenausbeute $\frac{1}{2}$ in Lösung nicht weiter in Betracht zu ziehen.

Unsere Versuche weisen auch in andere Richtung. Die Bestimmung der Quantenausbeute lieferte folgende Ergebnisse: Die Quantenausbeute kann von außen durch Stöße beeinflusst werden. Diese Beeinflussung ist bei Stickstoffzusatz von einer Atmosphäre praktisch genau so groß, wie in Lösung, obwohl im ersten Fall die Zeit zwischen 2 Stößen 10^{-10} sec beträgt, während in Lösung die Wechselwirkung zwischen den Molekülen größenordnungsmäßig um 3 Zehnerpotenzen häufiger erfolgt.

Als einfachste Erklärung ergibt sich dafür, daß die Energie teilweise deaktiviert, teilweise zur Reaktion verwendet wird. Die Deaktivierung kann aber nicht weiter als bis zur Hälfte der Primärenergie gehen. Dazu ist ein Mechanismus im Molekül erforderlich, der die Energie in 2 Teile teilt, von denen der eine vollständig zur Reaktion führt, während der andere teils zur Reaktion verwendet, teils durch Stöße zweiter Art abgegeben werden kann.

Qualitativ entspricht also das Bild, das LUCY und LEIGHTON für die Umlagerung gegeben haben, dieser Forderung. Die freie Drehbarkeit der Nitrogruppe gegen die Aldehydgruppe ist energetisch behindert. Jede der beiden NO-Bindungen absorbiert mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Nur die Energie, die in der der Aldehydgruppe benachbarten NO-Bindung sitzt, kann zur Reaktion führen. Die entfernte Bindung verliert die Energie beim nächsten Stoß. Bis hierher würde dieses Schema, unabhängig von den äußeren Bedingungen, in allen Fällen eine Quantenausbeute von $\frac{1}{2}$ liefern. Nun hat man aber sicher mit einem Energiewechsel zwischen den beiden NO-Bindungen zu rechnen, dessen Geschwindigkeit nach den Berechnungen von LUCY und LEIGHTON von gleicher Größenordnung wie die Geschwindigkeiten der Reaktion und der Desaktivierung sein, der also in der Sekunde rund 10^{13} mal erfolgen soll.

Solange man nur in Lösung arbeitet, und damit den experimentell variablen Parameter, die Desaktivierung, nicht ändert, bleibt die Annahme eines Energiewechsels zwischen den NO-Bindungen reine Hypothese. Durch diese Hypothese wäre aber nur dann die Quantenausbeute $\frac{1}{2}$ in Lösung erklärt, wenn der Wechsel der Energie langsam gegen den langsameren der beiden anderen Vorgänge (Reaktion und Desaktivierung) erfolgen würde. Der rasche Energiewechsel, den LUCY und LEIGHTON berechnen, erfordert die Zusatzannahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Desaktivierungsgeschwindigkeit in Lösung zufällig gleich ist. Damit wird aber nicht nur die Annahme des ganzen Mechanismus unnötig, sondern auch jede „Berechnung“ der Quantenausbeute trivial, da allein die Annahme, daß die Energie gleich schnell desaktiviert werden kann, als sie zur Reaktion kommt, (WEGSCHEIDER) die Quantenausbeute $\frac{1}{2}$ ergibt, gleichgültig ob und was sonst noch geschieht.

Erst die vorliegenden Versuche zeigen, daß die Annahme der Desaktivierung durch Stöße berechtigt ist, daß aber darüber hinaus auch noch ein Mechanismus angenommen werden muß, der den Energieaustausch gegen die Aldehydgruppe und damit die Reaktion hemmt. Sonst müßte die Quantenausbeute auch noch bei Stickstoffzusatz von einer Atmosphäre praktisch eins sein. Grundbedingung für die Hemmung ist wohl die von LUCY und LEIGHTON angenommene und rechnerisch abgeschätzte sterische Hinderung der Aldehyd- und Nitrogruppe, wobei beide Gruppen, wie die Rechnung zeigt, in einer Ebene liegen und so tat-

sächlich die eine NO-Bindung von der Reaktion mit der Aldehydgruppe ausgeschlossen sein kann.

Da weiters aber die Hemmung nicht vollständig sein darf — sonst müßte in der Gasphase für die Quantenausbeute der gleiche Wert wie in Lösung gefunden werden — muß auch noch die Möglichkeit bestehen, daß die Energie in die für zur Reaktion günstige Lage gebracht werden kann. Das kann durch Energiewechsel, wie LUCY und LEIGHTON annehmen, geschehen oder dadurch, daß die sterisch gehinderte Rotation der Nitrogruppe gegen die Aldehydgruppe von Zeit zu Zeit überwunden wird.

Die Periode dieses Energietransportes muß, wie unsere Versuche weiter zeigen, etwas langsamer sein, wie die Zeit zwischen 2 Stößen eines angeregten Aldehydmoleküls mit einem Stickstoffmolekül bei Atmosphärendruck. Sonst könnte hier nicht schon der Wert $\frac{1}{2}$ für die Quantenausbeute nahe erreicht sein. Diese Stoßzeit ist 10^{-10} . Ein Wechsel der Energie müßte darnach größenordnungsmäßig in 10^{-9} sec erfolgen.

Will man also an dem entwickelten Mechanismus festhalten, so folgt experimentell, daß die Energie rund 1000 Schwingungen in einer NO-Bindung sitzt, bis es irgendwie zum Platzwechsel der Energie kommt, daß also der von LUCY und LEIGHTON berechnete Wert um Größenordnungen zu klein ist.¹⁵

Auch die Tatsache, daß die Quantenausbeute in festem Zustand gleich der in Lösung gefunden wurde, wird bei einem relativ langsamen Energiewechsel gut verständlich.

Diese Arbeit wurde zum Teil aus Mitteln der TREITL-Stiftung der Akademie der Wissenschaften zu Wien subventioniert, wofür wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Schließlich möchten wir Herrn Prof. H. MARK für sein freundliches Interesse und die Bereitstellung der Mittel des Institutes herzlichst danken.

¹⁵ Von vornherein würde man allerdings denken, daß der Wechsel der Elektronenenergie von der einen zur anderen NO-Bindung innerhalb einiger Schwingungen erfolgt. Umgekehrt freilich kann man zur Zeit von theoretischer Seite her dafür auf keinen Fall *quantitativ richtige* Aussagen erwarten.