

Das Ergebnis ist also dasselbe wie bei der Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff: Gasgemische, die leicht zu heftigster Reaktion veranlaßt werden können, deren Reaktionsfähigkeit aber durch weitgehende Trocknung nahezu zum Verschwinden gebracht wird, reagieren im ultravioletten Licht bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Feuchtigkeit mit derselben Geschwindigkeit.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts, November 1922.

61. Alfred Coehn und Heinrich Tramm: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge, III.: Die Wirkung der Trocknung auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.

(Eingegangen am 28. Dezember 1922.)

Um aus dem Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetz $n = \frac{Q}{h\nu}$ die Zahl der Moleküle angeben zu können, die nach Aufnahme einer Menge Q strahlender Energie von der Schwingungszahl ν sich chemisch verändert findet..., ist sowohl die Kenntnis des primären photochemischen Vorganges wie auch die Kenntnis der sich anschließenden, zum gemessenen Endprodukt führenden, erforderlich. Erweist sich bei einem photochemischen Vorgange Feuchtigkeit von bestimmendem Einfluß, indem weitgehende Trocknung den Vorgang hemmt, so liegt es nahe, im Reaktionsmechanismus eine Zwischenstufe zu suchen, bei welcher das Wasser beteiligt ist. Es erscheint daher für die Diskussion solcher Vorgänge vom Standpunkte des Äquivalentgesetzes geboten, zu entscheiden, ob ihr Zustandekommen an die Anwesenheit von Feuchtigkeit gebunden ist oder nicht. In der Literatur finden sich darüber widersprechende Angaben, und gegen diejenigen, welche eine starke Hemmung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit bei weitgehender Trocknung behaupten, wird der Einwand erhoben, daß durch die Anwesenheit chemischer Trockenmittel reaktionshemmende Substanzen in das System gelangt seien, und daß deren Anwesenheit, nicht die Abwesenheit des Wasserdampfes den Grund der Reaktionsträgheit gebildet habe.

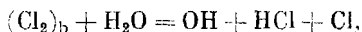
Umstritten in dieser Beziehung ist der wohl am häufigsten untersuchte photochemische Vorgang, die Vereinigung des Chlor-Knallgases. Gerade die sorgfältigsten Untersuchungen der letzten Zeit haben hier zu einander widersprechenden Angaben geführt. Mellor und Russell¹⁾ teilen mit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Chlor-Knallgas durch Trocknung über Phosphorpentoxyd stark herabgesetzt wird, so daß das Gemisch im Sonnenlicht nicht mehr explodiert, sondern sich nur langsam vereinigt. Bodenstein und Dux²⁾ dagegen finden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlor-Knallgases unverändert bleibt, wenn der Druck des Wasserdampfes von 2.3 mm bis auf 0.004 mm herabgesetzt wird. Sie schreiben das Ergebnis von Mellor und Russell der verzögernden Wirkung des Sauerstoffs zu, der von Phosphorpentoxyd bei seiner Destillation im Sauerstoffstrom absorbiert und dann an das darüber aufbewahrte Chlor-Knallgas abgegeben wird. Sie lassen die Frage offen, ob eine noch weitere Herab-

¹⁾ Soc. 61, 1279 [1902].

²⁾ Ph. Ch. 85, 297 [1913].

setzung des Feuchtigkeitsgehalts unter 0.004 mm die Lichtempfindlichkeit des Chlor-Knallgases beeinflussen würde.

Nun ist aber die Entscheidung dieser Frage von erheblichem theoretischen Interesse. Die Tatsache, daß durch eine bestimmte Lichtmenge etwa einmillionmal mehr Moleküle Chlorwasserstoff gebildet werden, als nach dem Äquivalentgesetz entstehen sollten, wird durch die von Nernst¹⁾ angegebene Kettenreaktion verständlich gemacht. Bedenken sind nur gegen das erste Glied dieser Kette erhoben worden, gegen die zunächst gemachte Annahme, daß als eigentliche Lichtreaktion die Aufspaltung des Chlormoleküls in die Atome anzusprechen sei. Dieses Bedenken leitete sich aus Versuchen her, welche die Dissoziationsarbeit für ein Chlormolekül größer als das wirksame Quantum ergeben hatten. Stern und Volmer²⁾ nahmen deshalb an, daß das durch Aufnahme eines Lichtquantums $h\nu$ in einen neuen, energiereicheren Quantenzustand, den »Bohrschen Zustand«, übergegangene Cl_2 als $(\text{Cl}_2)_b$ auf vorhandene Wassermoleküle wirkt, etwa nach der Gleichung:



und daß auf diesem Wege die für die weiteren Glieder der Nernstschen Kettenreaktion erforderlichen Chloratome entstehen. Es läßt sich leicht einsehen, daß hiernach die Reaktionsgeschwindigkeit — weil Wasser zwar zerlegt wird, aber durch Zusammentreffen von Hydroxyl mit Wasserstoffatomen auch wieder gebildet werden kann — in weiten Grenzen vom Druck des Wasserdampfes unabhängig sein wird, was dem Befunde von Bodenstein und Dux entspricht. Andererseits aber ist nach Stern und Volmer Wasserdampf ein integrierender Bestandteil des Systems, wenn die Reaktion einsetzen soll. Gelingt es, den Wasserdampfdruck genügend weit herabzusetzen, so dürfte die Chlor-Knallgas-Vereinigung im sichtbaren Licht überhaupt nicht merklich eintreten.

Die Aufgabe für diesen wie für eine Reihe weiter untersuchter Fälle war also, Gase von höchster Reinheit, insbesondere bezüglich des aus chemischen Trockenmitteln stammenden reaktionshemmenden Sauerstoffs und von der höchsten erreichbaren Trockenheit herzustellen. Dazu diente in der Hauptsache die fraktionierte Destillation bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die Apparatur zur Erzeugung und Prüfung des Hochvakuums, das über die bei 10^{-7} mm liegende Meßgrenze hinaus gesteigert wurde, entsprach ungefähr denjenigen, welche in einer anderen, an gleicher Stelle entstandenen, Gruppe von Arbeiten verwendet worden ist³⁾.

An das Ende der Vakuumleitung wurde die zur Fraktionierung in das Vorratsgefäß V dienende, in Fig. 1 skizzierte Anordnung bei P angesetzt und unter Erhitzen solange evakuiert, bis nach dem Abstellen der Pumpe durch weiteres Erhitzen während $\frac{1}{4}$ Stde. kein Rückgang des Vakuums mehr aus adsorbierten Gasresten von den Wänden her eintrat. Dann wurde das Chlor nach Zersetzung der Chlorsäure an erhitzten Glaskugeln eingeleitet und etwa 5 ccm im U-Rohr U_1 über flüssiger Luft kondensiert. Indem nun die flüssige Luft unter U_1 durch ein Kohlensäure-Alkohol-Gemisch ersetzt wurde, konnte zunächst ein Teil des Destillats als Vorlauf in eine (in der Zeichnung fortgelassene) Gasfalle über flüssiger Luft

¹⁾ Z. El. Ch. 24, 385 [1918].

²⁾ Ztschr. f. wiss. Phot. 19, 275 [1920].

³⁾ A. Coehn und A. Lotz, Über Berührungselektrizität im Hochvakuum, Ztschr. f. Physik 5, 242 [1921].

kondensiert und ein weiterer Teil ebenso nach U_2 destilliert werden, worauf durch Abschmelzen bei A die Trennung von der Luftpumpe erfolgte. So war es ermöglicht, aus U_2 bei geschlossenem Hahn H_1 das Vorratsgefäß V bis zu einem am Manometer M ablesbaren Druck zu füllen. Es war aber gegen das Gas in V noch einzuwenden, daß es mit dem Hahn H_2 , der gefettet sein mußte, in Berührung gewesen war, und daß es Quecksilberdampf vom Manometer her enthalten konnte. Deshalb wurde es noch einmal in U_3 über flüssiger Luft kondensiert und nach $1/2$ -ständigem Warten ca. $2/3$ des Kondensats aus U_3 nach U_4 destilliert, indem U_3 in ein Kohlensäure-Alkohol-Gemisch und U_4 in flüssige Luft gebracht wurde; endlich wurde bei A_2 das Vorratsgefäß V zusammen mit dem Rohr U_4 abgeschmolzen.

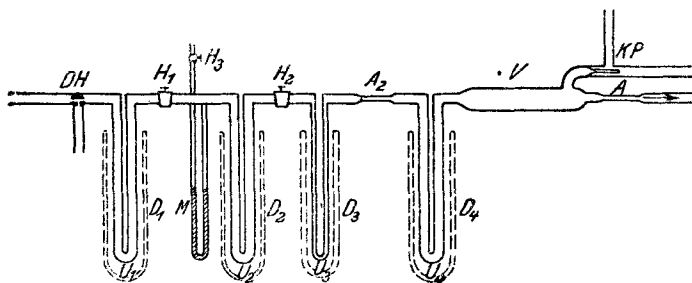


Fig. 1.

In entsprechender Weise wurden auch die anderen untersuchten Gase, soweit sie kondensierbar waren, behandelt und in Vorratsgefäße gebracht. Wasserstoff, der elektrolytisch entwickelt und über heißen Palladium-Asbest geleitet war, wurde nach und nach von U_1 bis in U_4 mit immer steigendem Druck gefüllt, wobei er in jedem U-Rohr etwa $1/2$ Stde., im ganzen etwa $2 1/2$ Stdn. über flüssiger Luft ausgekühlt wurde. Zur Belichtung wurden die Gase immer — auch für sichtbares Licht — in Quarzröhren gefüllt, um für Vergleiche von einer möglichen verschiedenen Wirkung der Gefäßwände unabhängig zu sein. Für die Umfüllung war an den Vorratsgefäßen V der Fig. 1 bei KP ein kurz und sehr fein ausgezogener Capillarverschluß angebracht, der durch ein in Glas eingeschmolzenes Eisen-

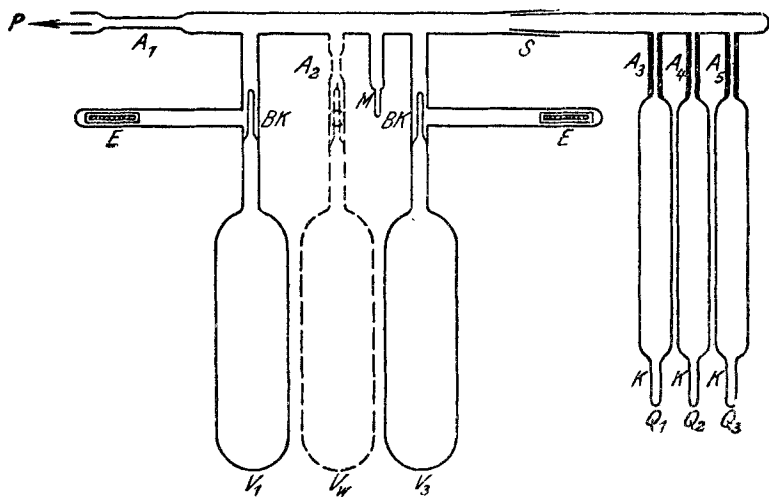


Fig. 2.

stück zertrümmert werden konnte. Die Chlor und Wasserstoff enthaltenden Vorratsgefäße sind in Fig. 2 als V_1 und V_2 vereinfacht wiedergegeben. V_w ist ein gleiches Gefäß mit reinstem Wasser für die vergleichenden Versuche mit feuchten Gasen. Das die Vorratsgefäße vereinigende Rohr endete in den bereits früher erwähnten fettfreien Schliff S, an den sich in der Weise, wie die Figur erkennen läßt, die drei in Capillaren endenden Quarzröhren Q_1, Q_2, Q_3 ansetzten. Die Apparatur wurde von P aus unter Erhitzen der Wände auf Hochvakuum gebracht und dann bei A_1 abgeschmolzen.

Sodann wurden die Verschußcapillaren von V_1 und V_2 zertrümmert und endlich die drei Quarzröhren, die nun das durch besondere Maßregeln gut durchmischte Gasgemenge enthielten, abgeschmolzen. Sollte das Gemisch feucht untersucht werden, so wurde zuerst die Capillare des Wassergefäßes V_w zertrümmert und dieses nach einiger Zeit, wenn sich in der Apparatur der der Zimmertemperatur entsprechende Wasserdampfdruck eingestellt hatte, abgeschmolzen.

Die Belichtung erfolgte durch eine 100-kerzige Osramlampe in 20 cm Abstand. Zur Analyse wurden die Quarzröhren unter neutraler Kaliumjodid-Lösung geöffnet und das ausgeschiedene Jod sowie die Salzsäure titrimetrisch bestimmt. Es ergab:

a) Trocknes Gemisch.

Nr.	Zeit	p	v	$1/30\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$1/30\text{-Ba(OH)}_2$	Cl_2	H_2	% HCl
1	10 Min.	392	12.06	9.68 ccm	—	3.61	2.61	0 %
2	30 »	392	9.38	8.26 »	—	3.08	1.76	0 »
3	120 »	392	9.82	7.89 »	—	2.95	2.12	0 »

b) Feuchtes Gemisch (10 mm).

Nr.	Zeit	p	v	$1/30\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$1/30\text{-Ba(OH)}_2$	Cl_2	H_2	% HCl
1	25 Min.	387	12.06	—	4.39 ccm	1.64	4.51	100 %
2	15 »	387	9.82	—	4.73 »	1.77	3.23	100 »
3	12 »	387	9.38	—	3.25 »	1.25	3.55	100 »

Während also ein feuchtes Gemisch von Wasserstoff und Chlor bereits nach 12 Minuten sich quantitativ vereinigt hat, ist am trocknen auch nach 2 Stdn. noch keine Andeutung von Vereinigung zu bemerken. Damit ist erwiesen, daß Wasser einen für die Chlor-Knallgas-Vereinigung im sichtbaren Licht wesentlichen Bestandteil des Systems bildet. Die Wirkung des Wassers kann dabei die von Stern und Volmer formulierte sein. Der unlängst von v. Wartenberg und Henglein¹⁾ angegebene, gegenüber dem bisher geltenden erheblich kleinere Wert für die Dissoziationsarbeit des Cl_2 weist darauf, daß die Rolle der Feuchtigkeit bei dem Vorgang anders als von Stern und Volmer geschehen, zu deuten ist.

In jedem Falle aber bleibt die Möglichkeit offen, daß durch Aufnahme eines erheblich größeren Energiequantums auch ein der Vermittlung des Wassers nicht bedürfender Reaktionsablauf eintreten kann; mit anderen Worten die Möglichkeit, daß ein im sichtbaren Licht infolge Trocknung nicht mehr reaktionsfähiges Gemisch unter dem Einfluß ultravioletter Strahlung von genügend hoher Schwingungszahl sich doch umsetzt. Eine Untersuchung darüber ist in der Ausführung begriffen.

In derselben Weise wie die Vereinigung des Chlor-Knallgases wurde die photochemische Bildung des Chlorkohlenoxyds und die des Sulfurylchlorids untersucht. Beim Chlorkohlenoxyd fand sich die Bildungsgeschwindigkeit durch weitgehende Trocknung zwar sehr erheblich verzögert, die Vereinigung

¹⁾ B. 55, 1003 [1922]; Z. a. Ch. 123, 137 [1922].

trat aber noch in gut nachweisbarer Menge ein: Während das feuchte Gemisch bereits nach 15 Min. sich bis zu 91% vereinigt hatte, war die Vereinigung des getrockneten nach 48 Min. erst bis zu 22.2% fortgeschritten. Für die Vereinigung von schwefliger Säure und Chlor zu Sulfurylchlorid, für die Le Blanc eine Verzögerung durch Trocknung festgestellt hatte, ergab sich wieder praktisch vollständiges Verschwinden der Reaktionsgeschwindigkeit nach starker Trocknung: Während vom feuchten Gemisch nach 4-stündiger Belichtung 45.4% des Chlors verbraucht waren, war der Umsatz des trocknen in fünf, auch bis zu 4-stündiger Belichtung ausgedehnten Versuchen übereinstimmend 0%.

Licht wirkt bei Chlorwasserstoff nicht nur bildend, sondern im Ultraviolett auch zersetzend¹⁾. Hier ebenso wie bei Brom- und Jodwasserstoff hatte sich ein von beiden Seiten her erreichbarer stationärer Zustand, ein »photochemisches Gleichgewicht«, auffinden lassen, über dessen Lage eine Vorhersage gemacht werden konnte bei Kenntnis der Absorption und des Absorptionsverlaufs der am Gleichgewicht teilnehmenden Komponenten²⁾. Es war nun die Frage, ob auch die Photolyse der Halogenwasserstoffe, d. h. die Zersetzung von HCl, HBr, HI im Licht vom Feuchtigkeitsgehalt des Systems abhängt. Die Untersuchung, deren Einzelheiten aus der Darstellung von H. Tramm zu ersehen sind, hat zu dem Ergebnis geführt, daß das weder beim Bromwasserstoff noch beim Jodwasserstoff der Fall ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit der nach der oben geschilderten Methode weitgehend getrockneten Gase ist völlig identisch mit der Zerfallsgeschwindigkeit der feuchten Gase. Anders aber verhält sich der Chlorwasserstoff. Während die Bestrahlung des ohne besondere Vorsichtsmaßregeln getrockneten Chlorwasserstoffs wieder zu dem von Coehn und Stuckardt gefundenen Zersetzungswerte von 4% führte, wurde bei dem vollkommen getrockneten Chlorwasserstoff überhaupt keine Zersetzung erhalten. Von den möglichen Gründen für dieses Verhalten wird insbesondere die Annahme einer Polymerisation des vollkommen trocknen Chlorwasserstoffs zu prüfen sein.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts, Dezember 1922.

¹⁾ A. Coehn und A. Wassiljewa, B. 42, 3813 [1909].

²⁾ A. Coehn und K. Stuckhardt, Ph. Ch. 91, 722 [1916].