

Beim Erwärmen mit 1 Mol. wäßrigem Alkali und etwas mehr als 2 Mol Jodmethyl geht die Base bald in Lösung; man dampft die Hauptmenge des Wassers in luftverdünntem Raum ab und setzt etwas konz. Alkali zu, wobei eine schöne Krystallfällung erfolgt. Man filtriert über Glaswolle, trocknet an der Luft, zieht mit warmem Alkohol aus, fällt mit Äther und krystallisiert das quartäre Jodid, das sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löst, aus wenig Alkohol um. Es schmilzt bei 182° und enthält, wie die Analyse zeigt, zwei Kohlenstoffatome mehr als die Ausgangsbase.

0.1308 g Sbst.: 0.1014 g AgJ.

$C_{12}H_{18}N\bar{J}$. Ber. J 41.87. Gef. J 41.9.

Die intramolekulare Alkylierung von α - γ -Chlorpropyl-benzylamin führt demnach zweifellos zu einer gesättigten sekundären Ringbase vom Tetrahydro-isochinolin-Charakter, in welcher lediglich das von vornherein so gut wie sichere Vorhandensein einer unverzweigten Trimethylen-Kette noch durch Abbau exakt bewiesen werden muß.

98. Alfred Coehn und Gerhard Jung: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge, IV.: Das Verhalten trocknen Chlor-Knallgases im ultravioletten Licht.

(Eingegangen am 26. Januar 1923.)

In der vorigen Mitteilung¹⁾ war gezeigt worden, daß ein sehr reines und sehr weitgehend getrocknetes Gemisch von Chlor und Wasserstoff im sichtbaren Licht sich nicht vereinigt. Es war die Frage offen geblieben, ob bei Aufnahme der strahlenden Energie in Form größerer Quanten der Reaktionswiderstand, welcher die Vereinigung der Komponenten des Systems hindert, auch ohne Mitwirkung des Wassers überwunden werden kann.

Dazu wurde jetzt nach der beschriebenen Methode ein reines und trocknes Gemisch der beiden Gase hergestellt und in der aus Fig. 2 der vorigen Mitteilung ersichtlichen Weise für jede Versuchsreihe in drei Quarzröhren eingeschmolzen. Die Ergebnisse der Belichtung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Der erste Versuch ist eine Wiederholung des früheren und diente lediglich zur Kontrolle des Gemisches auf Reinheit und Trockenheit. Die Belichtung des im sichtbaren Licht sich nicht vereinigenden Gemisches mit der Quarzlampe ergab quantitative Vereinigung; bei geringem Überschuß von Wasserstoff in der Ausgangsmischung war das Chlor ohne Rest in Chlorwasserstoff übergegangen.

Diese quantitative Vereinigung ist besonders bemerkenswert. Sie steht im Einklang mit dem in der vorigen Arbeit mitgeteilten Befunde, daß sehr weitgehend getrockneter Chlorwasserstoff im ultravioletten Licht nicht merklich zersetzt wird im Gegensatz zu feuchtem Chlorwasserstoff, der im ultravioletten Licht bis zu einem photochemischen Gleichgewicht, d. i. einem von beiden Seiten her erreichbaren stationären Zustande zerfällt, der bei 4% Zersetzung liegt.

1) B. 56, 458 [1923].

Ver- such Nr.	Art der Belichtung	Be- lichtungs- dauer	p	v	$\frac{1}{30} \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\frac{1}{30} \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2$	Cl_2	H_2	HCl %
					ccm	ccm			
1	Osramlampe 100 Kerzen 15 cm Entfernung	40 Min.	382	9.81	8.01	—	2.85	2.08	0
2	Quarzlampe 20 cm Entfernung	40 Min.	382	9.38	—	4.11	2.01	2.70	100
3	Tageslicht	20 Tage	382	12.5	12.05	—	4.29	1.76	0
4	Quarzlampe Glasfilter	12 Min.	389	12.5	9.50	—	3.38	2.78	0
5	Quarzlampe Uviolfilter	12 Min.	389	9.81	8.10	—	2.88	2.18	0
6	Quarzlampe ohne Filter	12 Min.	389	9.38	—	3.12	1.52	3.28	100

Um weiter zu prüfen, ob im sichtbaren Licht nicht doch eine spurenweise Vereinigung des trocknen Gemisches eintritt, die bei längerer Versuchsdauer eine nachweisbare Menge Chlorwasserstoff ergeben könnte, wurde ein Rohr drei Wochen lang in der Nähe eines großen Südfensters aufgestellt, wo es an mehreren Tagen während der Mittagsstunden von der Sonne getroffen wurde: Es zeigte sich keine Andeutung einer Vereinigung.

Um endlich die Belichtungsverhältnisse noch besser vergleichbar zu machen, wurden drei Quarzröhren gleichzeitig und in gleicher Entfernung dem Licht der Quarzlampe ausgesetzt. Das eine Rohr war dabei in einer Hülle von Glas, das zweite in einer solchen von Uviolglas, das dritte frei. Bereits nach 12 Min. war in dem freien Rohr quantitative Vereinigung eingetreten, in den beiden anderen Röhren war kein Chlorwasserstoff nachzuweisen.

Damit ist gleichzeitig eine untere Grenze für das Energiequantum $h\nu$ gegeben, welches bei Ausschluß von Feuchtigkeit die Chlor-Khallgas-Vereinigung bewirkt. Die Durchlässigkeit des Glases reicht bis $300 \mu\mu$, die des Uviolglases bis $254 \mu\mu$, während geschmolzener Quarz bis $220 \mu\mu$ durchläßt²⁾. Die hier wirksame Wellenlänge liegt unterhalb der Durchlässigkeit des Uviolglases, ist also kleiner als $254 \mu\mu$.

Im feuchten wie im weitgehend getrockneten Gasgemisch wird man als die eigentliche Lichtwirkung die Aufnahme eines Quantaums $h\nu$ durch Chlor anzunehmen haben, wobei im sichtbaren Licht schwächer — zu Cl_2' — angeregte, im kurzwelligen Ultraviolet stärker — zu Cl_2'' — angeregte Moleküle entstehen. Die schwach angeregten Cl_2' können bei Eintritt einer Störung Cl-Atome bilden, ihr Energieinhalt reicht aber nicht aus, um beim Zusammentreffen mit H_2 -Molekülen diese aufzuspalten.

Diesen Schluß und den weiteren, daß auch Chloratome nicht H_2 aufspalten können, ergibt eine einfache Rechnung unter Benutzung des neuen von v. Wartenberg und Henglein³⁾ angegebenen Wertes für die Dissoziationsarbeit des Cl_2 . Es kann sich also aus dem im sichtbaren

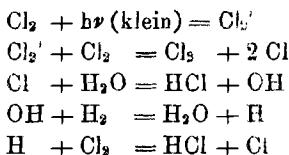
²⁾ A. Coehn und K. Stuckardt, Ph. Ch. 91, 722 [1916].

³⁾ B. 55, 1003 [1922]; Z. a. Ch. 123, 137 [1922].

Licht entstandenen Cl_2' kein Chlorwasserstoff bilden, da die dazu erforderlichen Wasserstoffatome nicht entstehen. Die Chloratome vereinigen sich beim Zusammentreffen wieder zu Chlormolekülen.

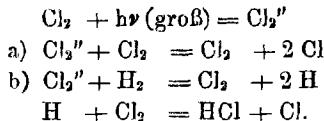
Diese Betrachtung gilt aber nur unter der Bedingung, daß der Wasserdampfdruck in dem Gemisch der Ausgangsgase so klein ist, daß ein Chloratom eher ein zweites als ein Wassermolekül trifft. Tritt aber letzteres ein, so wirkt das Chloratom auf Wasser, und der sich anschließende Reaktionsablauf könnte vielleicht nach dem folgenden, bei der Diskussion der Versuchsergebnisse mit Hrn. J. Franck formulierten Schema dargestellt werden. Das Schema bildet eine durch den neuen Wert für die Dissoziationsarbeit des Cl_2 nahegelegte Abänderung der Kettenreaktion von Nernst bzw. ihrer Änderung durch Stern und Volmer.

A. Feucht. Im sichtbaren Licht.



usw., bis H auf Cl bzw. Cl auf Cl trifft.

B. Trocken. Nur im Ultraviolet.



Nur im Falle A würde sich eine Kettenreaktion ergeben, die zu der bekannten ungeheuer großen Ausbeute führt. Im Falle B dagegen müßte die Ausbeute dem photochemischen Äquivalentgesetz entsprechen. Diese Folgerung soll der experimentellen Prüfung unterzogen werden.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts, Januar 1923.