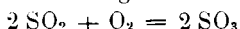


**468. Alfred Coehn und Alexandra Wassiljewa:
Über das Lichtgleichgewicht des Chlorwasserstoffs.**

(Eingegangen am 28. Juli 1909.)

Die folgende Mitteilung bildet eine Fortsetzung der von dem einen von uns begonnenen Studien über photochemische Gleichgewichte in homogenen gasförmigen Systemen. Als erste war in Gemeinschaft mit Hans Becker die Einwirkung des Lichts auf die Reaktion



behandelt worden¹⁾. Die Tatsache, daß das im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewichtszustande befindliche Schwefeltrioxyd im Licht weitgehend zerlegt wird, war völlig unerwartet. Ihre Feststellung legte den Gedanken nahe, auch andere photochemische Reaktionen in Gasen auf ihre Umkehrbarkeit zu untersuchen und den Gleichgewichtszustand im Licht in seiner Abhängigkeit von den wirkenden Faktoren festzustellen. Denn es scheint, daß zur Ausgestaltung einer befriedigenden Theorie der photochemischen Vorgänge es zunächst noch einer Erweiterung des experimentellen Materials bedarf.

Am häufigsten untersucht ist die klassische Reaktion der Photochemie, die Vereinigung des Chlorknallgases im Licht. Bei Bunsen und Roscoe und der Mehrzahl der nachfolgenden Autoren wird das System durch die Absorption des entstandenen Chlorwasserstoffs in Wasser inhomogen gemacht, so daß die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor quantitativ zu Ende verlaufen muß. Aber auch in den Fällen, in welchen nicht für die Entfernung des entstandenen Chlorwasserstoffs durch Absorption in Wasser gesorgt war, ist die Frage nie aufgeworfen worden, ob in dem sich einstellenden Endzustand noch merkliche Mengen der Ausgangsgase vorhanden sind.

Das gewöhnliche »Dunkelgleichgewicht« des Chlorwasserstoffs liegt ähnlich, wie in dem erwähnten Fall des Schwefeltrioxyds, praktisch bei quantitativer Salzsäurebildung. Dieses Gleichgewicht läßt sich ohne Licht herstellen, indem man als Katalysator Kohle benutzt, welche auf das Wasserstoff-Chlor-Gemisch ebenso wirkt, wie Platin auf die Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Mischung.

Im Falle des Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemisches stellt sich im Licht ein neues Gleichgewicht ein. Man kann das so ausdrücken, daß das Licht einerseits fähig ist, die Vereinigung der Komponenten katalytisch zu beschleunigen, andererseits aber an dem im Dunkel-

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 549 [1907]. Vgl. auch Zeitschr. f. physikal. Chem. Arrhenius-Jubelband II [1909].

gleichgewicht befindlichen System eine Arbeit zu leisten, nämlich eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Komponenten.

Die Größe dieser Gleichgewichtsverschiebung ist abhängig von der Lichtstärke: In stärkerem Licht ist die Ausbeute an SO_2 aus SO_2 und O_2 geringer und entsprechend die Zersetzung des SO_2 größer als in schwächerem.

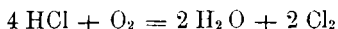
Bildet nun der Fall des Wasserstoff-Chlor-Gemisches ein Analogon zu diesem Fall, so ist auch hier zu erwarten, daß von den Ausgangsgasen beim Gleichgewicht im Licht um so mehr vorhanden sein wird, je stärker das einwirkende Licht ist, bzw. daß von Chlorwasserstoffgas, wenn überhaupt merkliche Mengen, dann jedenfalls um so mehr zerlegt werden wird, je stärker die Lichtquelle ist. Es wurde also untersucht, ob Chlorwasserstoff in starkem Licht in Wasserstoff und Chlor zerlegt wird.

Als Lichtquelle diene für die ersten Versuche das gewöhnliche Modell einer Quecksilber-Quarzlampe von Heraeus. Der aus geschmolzenem Kochsalz und Schwefelsäure entwickelte Chlorwasserstoff wurde durch ein 20 cm langes und 0.5 cm weites Quarzrohr an dem Lampenrohr in etwa 2 cm Entfernung vorübergeführt. Das austretende Gas wurde in eine Jodkaliumlösung geleitet.

Es war von vornherein klar, daß zum Gelingen der Versuche zwei Vorsichtsmaßregeln notwendig beachtet werden mußten.

Die Gase dürfen nach der Belichtung im Quarzrohr nicht dem Tageslicht ausgesetzt bleiben, da ja hier — im schwächeren Licht — wieder die Vereinigung des etwa entstandenen Wasserstoffs und Chlors stattfinden würde. Das zur Ableitung der Gase an das Quarzrohr angesetzte Glasrohr ist also gut — durch Umhüllung oder Anstrich — zu verdunkeln.

Es ist ferner Sorge zu tragen, daß der Chlorwasserstoff luftfrei ist. Bei Anwesenheit von Luft besteht die Möglichkeit, daß die dem Deacon-Prozeß entsprechende Reaktion:



stattfindet.

Daß dieser Vorgang durch Licht beschleunigt wird, ist bereits von Thiele¹⁾ bemerkt worden und konnte bestätigt werden. Die quantitative Untersuchung des Lichtgleichgewichtes dieses Systems, dessen Dunkelgleichgewicht zuletzt von Vogel von Falkenstein²⁾ untersucht worden ist, ist in der Ausführung begriffen.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4914 [1907].

²⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **59**, 363 [1907].

Der bloße Nachweis von Chlor in den austretenden Gasen läßt also noch die Möglichkeit offen, daß nicht alle Luft entfernt war, und daß Chlor nach dem Deacon-Prozeß gebildet worden ist. Beweisend ist dagegen der Nachweis von Wasserstoff. Stimmt dessen Menge quantitativ mit derjenigen des Chlors überein, so ist zugleich erwiesen, daß kein Chlor nach dem Deacon-Prozeß entstanden ist, die Luft also genügend entfernt war. Es wurde daher das nicht in der Jodkaliumlösung absorbierte Gas in einem Explosionseudiometer aufgefangen. Es zeigte sich das überraschende Resultat, daß die Zerlegung des Chlorwasserstoffgases im Licht so weitgehend erfolgt, daß bereits nach einer Viertelstunde mehrere ($1\frac{1}{2}$ —2) Kubikzentimeter Wasserstoff aufgefangen und nach Hinzufügung von Luft explodiert werden konnten.

Die Temperatur des bestrahlten, strömenden Gases betrug nicht viel über Zimmertemperatur.

Die Reaktion erfolgt merklich nur im ultravioletten Licht und zwar durch dasselbe Spektralbereich, welches für die Bildung und Zersetzung des Schwefeltrioxyds das wirksame ist. Als nämlich das vom Gas durchströmte Quarzrohr durch ein Glasrohr von gleichen Dimensionen und gleicher Wandstärke ersetzt wurde, konnte keine Zerlegung des Chlorwasserstoffs mehr wahrgenommen werden, und dasselbe war der Fall, als ein Rohr aus dem für Ultraviolett größerer Wellenlängen durchlässigen (vergl. das Photogramm in der Ztschr. f. Elektrochem. loc. cit.) Uviolglas verwendet wurde; die Reaktion erfolgt merklich nur in den vom Quarz durchgelassenen Wellenlängen.

Um nun das sich einstellende Gleichgewicht quantitativ zu untersuchen, haben wir die früher (loc. cit.) beschriebene, vertikal stehende, eine allseitige, gleichmäßige Bestrahlung zulassende Quarzlampe benutzt. In das in der Mitte der Lampe befindliche Gefäß kam ein Quarzrohr von 2 cm Durchmesser und 20 cm Länge, an dessen Enden ca. 25 cm lange, dünne Quarzcapillaren angesetzt waren, die nach oben und unten aus dem Lampenraum herausragten und an welche mittels Porzellankitts Glasröhren angesetzt wurden. Das Chlorwasserstoffgas wurde von unten eingeleitet, in der Lampe bestrahlt und sodann durch die obere, mit Asphaltlack geschwärzte Capillare abgeführt. In dem austretenden Gase wurden Chlorwasserstoff, Chlor und Wasserstoff bestimmt. Damit ein Anhalt über den Grad der Zersetzung gegeben ist, sei bemerkt, daß bei einer Lichtstärke, bei welcher die Konstante des Schwefeltrioxyd-Gleichgewichts

$$K = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = 2.9 \cdot 10^{-6}$$

betrug (entsprechend einer Zersetzung von 35% SO_2), die Konstante für das Lichtgleichgewicht des Chlornwasserstoffs

$$K = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = 6.25 \cdot 10^{-6}$$

war (entsprechend einer Zersetzung von 0.25% HCl). Über die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden, ebenso über die Resultate, welche die anderen Halogenwasserstoffe ergeben haben.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß der beschriebene Vorgang sich leicht und sicher in der Vorlesung demonstrieren läßt in Ergänzung des bekannten Versuchs, in welchem die Wirkung des Lichts in der entgegengesetzten Richtung durch Zertrümmerung einer mit Chlorknallgas gefüllten Kugel gezeigt wird. Die Versuchsanordnung, zu der man einer gewöhnlichen Quarzlampe und eines kleinen Quarzrohres bedarf, ist die für die qualitativen Versuche beschriebene. Man leitet das luftfreie Chlornwasserstoffgas durch das Quarzrohr an der Lampe vorüber und sodann durch das geschwärzte, enge Glasrohr in eine Jodkaliumlösung zum Nachweis des Chlors. Das austretende Gas fängt man in einem in die Jodkaliumlösung eintauchenden, selbst aber nur mit Wasser gefüllten kleinen Explosionseudiometer auf, worin sich nach kurzer Zeit der Wasserstoff nachweisen läßt.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juli 1909.

469. A. Ostrogovich: Einige Bemerkungen zu der Mitteilung von Herrn Dr. V. Hâncu: »Über Tautomerie aliphatischer Ketone«.

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Unter diesem Titel hat Hr. Dr. V. Hâncu im 6. Hefte (S. 1052) der diesjährigen Berichte seine im hiesigen chemischen Institut (Direktor Prof. Dr. C. I. Istrati) ausgeführten Untersuchungen veröffentlicht.

Da sich in dem fraglichen Artikel Hâncus nicht nur eine mangelhafte Kenntnis der einschlägigen Literatur fühlbar macht, sondern auch ein fundamentaler Fehler in der Bestimmung der Acetylzahl der von ihm erhaltenen beiden Essigsäureester besteht, so sei es mir erlaubt, die Aufmerksamkeit der Leser namentlich auf die fehlerhaften Analysen zu lenken.

Hr. Dr. Hâncu teilt folgende Analysenresultate mit:

»Zur Verseifung wurden 0.3640 g Ester ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer alkoholischen $\frac{1}{10}$ -Kalilauge gekocht.