

0.3928 g Sbst. in 14.70 g Wasser ($n = 18.5$): Erniedrig. 0.220°.

$C_8H_8O_2(NO_2)_2$. Ber. M 228. Gef. M 224.5.

Bei 65—68° schmilzt der Dinitrokörper, und bei 82—85° tritt Zersetzung ein unter Gasentwicklung.

Das Natrium-Salz entsteht durch Zusatz von Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung der Dinitroverbindung als voluminöser Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, dagegen schwer löslich in Alkohol. Mit Säuren wird das Natriumsalz gespalten.

Das Eisen-Salz wird erhalten durch Zusatz einer wäßrigen neutralen Eisenchlorid-Lösung zu einer alkoholischen Lösung des Dinitroproduktes und Verdünnen mit Wasser. Voluminöser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch Säuren wird der Körper in beide Komponenten gespalten.

Leipzig, März 1921.

140. Alfred Coehn und Heinrich Tramm: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge.

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Von einer Reihe von Reaktionen in gasförmigen Systemen ist bekannt, daß für ihr Zustandekommen ein bestimmter minimaler Feuchtigkeitsgehalt erforderlich ist. Die Explosion des Kohlenoxyd-Knallgases am Funken erfolgt nach Lothar Meyer und nach Dixon nicht, wenn das Gemisch durch mehrtägiges Verweilen über P_2O_5 getrocknet ist. Als wahrscheinlichste Deutung für die Erleichterung des Eintritts der Reaktion bei Mitwirkung des Wassers ist nach Wieland¹⁾ die intermediäre Entstehung von Ameisensäure anzusehen, deren Bildung und Zerfall bereits bei tieferer Temperatur erfolgt, als zur direkten Vereinigung von CO und O_2 benötigt wird. Der Beweis dafür, daß die Anlagerung des Wassers an das Kohlenoxyd zu $H.COOH$ und nicht an den Sauerstoff zu H_2O_2 erfolgt und der weitere, daß die dabei entstandene Ameisensäure unter Entwicklung von Wasserstoff zerfällt, der dann erst über Wasserstoffsperoxyd zu Wasser verbrennt, ist unlängst von v. Wartenberg²⁾ erbracht worden.

Bei sehr hoher Temperatur — unmittelbar am Funken — ist die Geschwindigkeit des von selbst verlaufenden Vorganges der direkten, d. h. ohne den Umweg über Ameisensäure erfolgenden Gleichgewichtseinstellung ausreichend, um auch im weitgehend getrockneten Gasge-

¹⁾ Wieland, B. 45, 679, 2606 [1912].

²⁾ v. Wartenberg, B. 53, 2192 [1920].

misch eine merkliche Vereinigung hervorzubringen, die sich dann, falls die erzeugte Wärmemenge ausreicht, zur Explosion steigern kann.

Es ist nun bekannt¹⁾, daß das bei der Reaktion sich zwischen CO , O_2 und CO_2 einstellende Gleichgewicht durch ultraviolettes Licht verschoben wird zu einem (von beiden Seiten her erreichbaren, von der Temperatur innerhalb weiter Grenzen unabhängigen, von der Lichtstärke abhängigen) stationären Zustande, dem sog. photochemischen Gleichgewicht. Merkwürdigerweise erfolgt aber dessen Einstellung von der CO_2 -Seite her, also die Zerlegung von CO_2 im Ultraviolett nur, wenn das Gas sehr stark getrocknet ist. Der Endzustand wurde bei der angewendeten Lichtstärke für Gas von Atmosphärendruck bei 18 % Zerlegung gefunden, während eine minimale Feuchtigkeitsspur die Zerlegung auf 0.1 % herabdrückte.

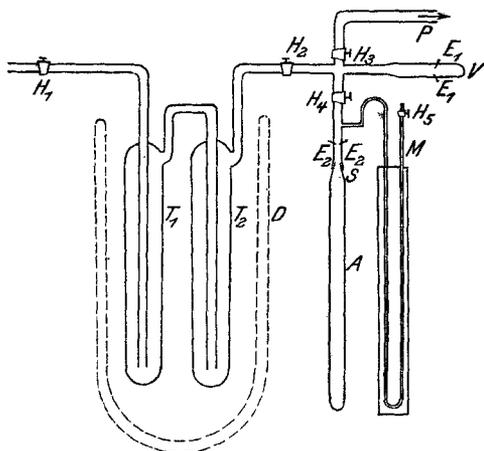
Es liegt nahe, die Deutung dieses Verhaltens in dem Einfluß des Wasserdampfes auf die Gegenreaktion, die Vereinigung von CO und O_2 zu suchen: Bei starker Trocknung wird CO_2 im Licht zerlegt, weil hier die Vereinigung glatt erfolgt. Diese Deutung setzt aber voraus, daß auch im ultravioletten Licht zum Zustandekommen der $\text{CO} + \text{O}_2$ -Vereinigung Spuren von Wasserdampf eine ausschlaggebende Rolle spielen. Ein Versuch zur Prüfung dieser Annahme wurde bereits in der Arbeit von Coehn und Sieper gemacht mit dem Ergebnis, daß im ultravioletten Licht die Vereinigung von CO und O_2 in Abwesenheit von Feuchtigkeit ebenso wie in Anwesenheit erfolgt.

Die Trocknung wurde damals durch langsames Überleiten der Gase über P_2O_5 bewirkt. Da nun aber erwiesen ist und auch durch Kontrollversuche bestätigt wurde, daß erst nahezu eine Woche währendes Verweilen des Kohlenoxyd-Knallgases über P_2O_5 den Feuchtigkeitsgehalt unter die Explosionsgrenze herabdrückt, so blieb die Frage offen, ob ein Gemisch von CO und O_2 , welches so weitgehend getrocknet ist, daß am Funken weder Explosion noch Entflammung erfolgt, im ultravioletten Licht sich mit merklicher Geschwindigkeit vereinigt.

Die Anordnung zur Prüfung dieser Frage bestand (Figur) aus den beiden Trockenflaschen T_1 und T_2 , dem Vorversuchsgefäß V mit eingeschmolzenen Platindrähten und dem mit Hilfe des Schliffes S angesetzten durchsichtigen Quarzrohr A . Zunächst wurde die ganze Apparatur, während nur die beiden Endhähne H_1 und H_2 geschlossen waren, mittels einer rotierenden Gaedde-Pumpe von P aus unter ständigem Erhitzen auf Kathodenstrahl-Vakuum ausgepumpt. Schließlich wurde das Erhitzen der ganzen — in P_2O_5 -Gefäße endenden — Anordnung bis fast zum Erweichungspunkt des Glases so lange

¹⁾ Coehn und Sieper, Ph. Ch. 91, 397 [1916].

fortgesetzt, bis sich das Vakuum auch bei $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen nach Abstellen der Pumpe nicht mehr änderte, was an einer Funkenstrecke in der Vakuumleitung verfolgt werden konnte. Darauf wurde das Dewar-Gefäß über die beiden Trockenflaschen geschoben und, nachdem der Hahn H_2 geschlossen war, durch H_1 Kohlenoxyd-Knallgas von bekannter Zusammensetzung in T_1 und T_2 eingeführt. Nachdem es dort 1— $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt worden war, während der Apparat auf H_2 ab noch immer auf dem hohen Vakuum gehalten wurde, wurden H_4 und H_3 geschlossen, durch Öffnen von H_2 das Vorversuchsgefäß V mit dem trocknen



Gemisch gefüllt und mittels der Platindrähte E_1, E_1 ein Funke durch das Gemisch gesandt, um in einem Vorversuch die Explosionsfähigkeit zu prüfen. Wurde so festgestellt, daß der gewünschte Trocknungsgrad erreicht war, so wurde — nachdem V vorher wieder ausgepumpt war — auch das Quarzrohr A mit dem Gemisch gefüllt, der sich einstellende Druck am Hg-Manometer M abgelesen und darauf ein Funke bei E_2, E_2 hindurchgeschickt.

Je nach dem Druck und dem Grade der Trocknung wurden dabei verschiedene Erscheinungen beobachtet:

- a) Ein feuchtes Gemisch explodierte bei allen Drucken.
- b) Ein während kürzerer Zeit durch Auskühlen getrocknetes Gemisch explodierte nicht mehr, entzündete sich aber und verbrannte langsam, indem vom Funken aus ein kleines Flämmchen — ca. 1 cm hoch — das 24.5 cm lange und 1 cm weite Quarzrohr in 1—2 Sek. durchlief.
- c) Ein genügend lange (1—2 Stdn.) ausgekühltes Gemisch zeigte auch diese Entzündbarkeit nicht mehr. Um die Funkenstrecke bildete sich ein schwach bläulicher Hof und das Manometer zeigte bei mehrfachem Funken durch Druckabnahme eine sehr geringe Vereinigung an, die in der unmittelbaren Nähe der Funkenbahn stattgefunden hatte.
- d) Ein Gemisch, das nach der Trocknung das unter b) gekennzeichnete Verhalten zeigte, konnte durch Verminderung des Druckes in den unter c) beschriebenen Zustand übergeführt werden; z. B. erwies sich ein bis zum Verlust der Explosionsfähigkeit getrocknetes

Gemisch bei 790 mm und auch noch bei 654 mm als entzündbar: Die Flamme durchlief das 24.5 cm lange Rohr in 1.4—1.5 Sek.; bei 647 mm und erst recht bei 615 und 570 mm war das Gas nicht mehr entzündbar. Der Grenzdruck, hier zwischen 647 und 654 mm, oberhalb dessen das Gas sich nicht mehr entzündet, hängt von dem Grade seiner Trocknung ab. Für ein durch längeres Kühlen besonders scharf getrocknetes Gemisch konnte der Druck bis 860 mm gesteigert werden, ohne daß es sich — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie vorher — entzünden ließ. Man hat es also vollkommen an der Hand, Kohlenoxyd-Knallgas-Gemische herzustellen, die unter gegebenen Versuchsbedingungen nicht nur nicht explodieren, sondern auch nicht entzündbar sind.

Die verschiedenen Gemische wurden nun der Einwirkung ultravioletter Strahlung ausgesetzt. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe in senkrechter Stellung, Wand an Wand mit dem Quarzrohr A der Figur. Verwendete man drei gleiche Gemische $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$ bei gleichem Anfangsdruck von ca. 630 mm, aber mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt, so ergab sich:

1. Feuchtes Gemisch. Explosiv. Bei Belichtung: 5.05 % Vereinigung in der Stunde.

2. Getrocknetes Gemisch. Nicht mehr explosiv. Bei Belichtung: 3.9 % Vereinigung in der Stunde.

3. Scharf getrocknetes Gemisch. Weder explosiv, noch entzündbar. Bei Belichtung: 4.0 % Vereinigung in der Stunde.

Die Geschwindigkeit der Vereinigung ist in allen drei Fällen als praktisch gleich zu bezeichnen. Ein vollkommen getrocknetes Gemisch, das sich am Funken nicht mehr vereinigt, vereinigt sich im ultravioletten Licht und zwar mit derselben Geschwindigkeit wie ein feuchtes. Der Weg der photochemischen Vereinigung führt also auch bei Anwesenheit von Wasserdampf nicht — wie bei der thermischen Reaktion selbst bis zu sehr hohen Temperaturen — über Ameisensäure, sondern die Vereinigung unter dem Einfluß der Strahlung geht ohne Beteiligung des Wasserdampfes direkt vor sich.

Für die CO_2 -Zerlegung im ultravioletten Licht folgt daraus, daß die Deutung der diesen Vorgang stark hemmenden Wirkung des Wasserdampfes nicht darin gefunden werden kann, daß CO und O_2 bei völliger Trockenheit sich auch im Licht nicht vereinigen; die Frage nach der Ursache dieser hemmenden Wirkung bleibt offen.

Die weitere Ausführung des hier Mitgeteilten wird die Dissertation von Heinrich Tramm bringen.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts, März 1921.