

das Bombenrohr mit stets bewegter Flamme ganz mäßig¹³⁾ etwa $\frac{1}{4}$ Stde., wobei das Rohr mit einer Wasserstrahl-Pumpe evakuiert wird. Nach dem Erkalten im Vakuum ist das Gel gebrauchsfertig. Es läßt sich nach der Benutzung durch erneute Entgasung reaktivieren. Dabei nahm das Kieselsäure-Gel zwar nach jeder Operation eine dunklere Farbe an, erhielt jedoch seine Aktivität stets völlig wieder (bei bisher 7-maliger Verwendung). Wird es nötig, eine Destillation zu unterbrechen, so muß das gekühlte Gel im Vakuum belassen werden. Man kann dies leicht mit Hilfe des in der Skizze mit 3 bezeichneten Dreiwege-Hahns bewerkstelligen, den man nur im Bedarfsfalle mit der Wasserstrahl-Pumpe verbinden wird, um die Apparatur möglichst einfach zu erhalten.

Das hier beschriebene Verfahren, das in gewissen Fällen jedem anderen vorzuziehen ist, kann auch ganz allgemein wegen seiner Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit empfohlen werden.

283. Alfred Coehn und Gerd Heymer: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge, V.: Über Wandkatalyse bei der photochemischen Chlorwasserstoff-Bildung.

(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

1. Ein Wasserstoff-Chlor-Gemisch, das ohne Zuhilfenahme von Phosphorpentoxyd durch Auskühlen mit flüssiger Luft bis zu einem Wasserdampfdruck von 10^{-7} mm Hg getrocknet wird, zeigt im sichtbaren Licht auch bei mehrere Wochen währender Bestrahlung keine nachweisbare Vereinigung¹⁾. Die Vereinigung findet aber in wenigen Minuten statt, wenn die Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes im Ultraviolett unterhalb 300 $\mu\mu$ liegt²⁾. Die Deutung dieses Verhaltens wurde darin gesehen, daß der Energiezuwachs, welchen ein Chlor-Molekül durch Aufnahme eines Quantums sichtbaren Lichts erfährt, zwar ausreicht, um beim Zusammenstoß mit einem Wasser-Molekül dieses zu zerlegen (etwa in H und OH), aber nicht ausreicht, um ein anderes Chlor-Molekül beim Zusammenstoß in die Atome aufzuspalten. Diese Aufspaltung gelingt erst nach Aufnahme des größeren Energie-Quantums von ultraviolettem Licht.

Es erscheint also geboten, Wasser als einen integrierenden Bestandteil der Reaktion im sichtbaren Licht anzusehen. Dieser Folgerung wurde Rechnung getragen durch Einfügen der Einwirkung des angeregten Chlor-Moleküls auf Wasserdampf als Glied der Kette, mit der im Anschluß an Nernst der Befund gedeutet wird, daß für ein absorbiertes Quantum nicht, wie die photochemische Äquivalenz fordert, 2 Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, sondern etwa 1000 Moleküle. Wenn aber Wasser einen notwendigen Bestandteil der Ketten-Reaktion bildet, dann dürfte bei Abwesenheit von Wasser keine Kette sich ausbilden: Bei Bestrahlung des bis auf 10^{-7} mm Hg getrockneten Chlor-Knallgas-Gemisches mit dem dann allein noch wirksamen ultravioletten Licht von $\lambda < 300 \mu\mu$ müßte die entstandene Menge Chlorwasserstoff der photochemischen Äquivalenz entsprechen, d. h. für ein ab-

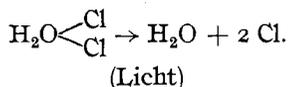
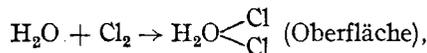
¹³⁾ Glühen beeinträchtigt die Aktivität des Kieselsäure-Gels.

¹⁾ A. Coehn und H. Tramm, B. 56, 458 [1923].

²⁾ A. Coehn und G. Jung, B. 56, 696 [1923].

sorbiertes $h\nu$ müßten nicht wie im sichtbaren Licht ca. 10000 Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, sondern nur zwei. Diese Folgerung wurde von G. Heymer³⁾ geprüft. Das Ergebnis entsprach innerhalb der Fehlergrenzen der Vorhersage. Während in dem feuchten Gasgemisch pro $h\nu$ ca. 10000 Moleküle entstanden, wurden im getrockneten bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht pro $h\nu$ sicher weniger als 7,7, aber mehr als 1,8 Moleküle gefunden. Der Versuch ist in Vorbereitung, hier noch engere Grenzen zu ziehen.

Es ist nun von Norrish⁴⁾ zur Deutung der Ergebnisse von Coehn und Jung über das verschiedene Verhalten von feuchtem und trockenem Chlor-Knallgas die Vermutung ausgesprochen worden, daß bei der Einwirkung sichtbaren Lichtes auf das feuchte Gemisch eine Katalyse an der Gefäßwand eine wesentliche Rolle spiele, während bei der Einwirkung ultravioletten Lichtes auf das trockene Gemisch das nicht der Fall sein soll. Norrish nimmt an, daß der große Umsatz für ein Quantum sichtbaren Lichts bei Anwesenheit von Feuchtigkeits-Spuren daher rühre, daß das Chlor-Molekül in der adsorbierten Wasserhaut an der Gefäßwand unter Mitwirkung des Wassers im Licht dissoziiert werde:



Die entstandenen Chlor-Atome würden dann im Innern des Gefäßes ohne weitere Mitwirkung des Wassers den Fortgang der Reaktion bewirken. Im Ultraviolett aber bedürfe es des Initialvorganges an der feuchten Gefäßwand nicht, da die größeren Quanten auch im Gefäßinnern die Chlor-Moleküle ohne Wasser als Katalysator in die Atome aufspalten könnten.

Wäre die Annahme zutreffend, daß im feuchten Gemisch die Reaktion ihre Auslösung nur in der Feuchtigkeitshaut an der Wand fände, für den Fortgang der Kette aber der Wasserdampf im Innern des Gefäßes belanglos sei, so würde nur eine geringe Anzahl derjenigen Chlor-Moleküle, die sich aus der Lichtabsorption — ausgedrückt in Quanten — berechnen, nämlich nur die in der Feuchtigkeitsschicht der Wand enthaltenen, in Atome dissoziiert werden. Wenn nun aber der bei den trockenen Gasen im Ultraviolett beobachtete Umsatz daher rührt, daß diese Strahlung das Chlor auch ohne Mitwirkung der Wand zu dissoziieren vermag, so müßte sich die Ausbeute pro Quantum stark gesteigert finden, wenn für Chlor-Dissoziation sowohl an der Wand wie im Innern gesorgt würde, d. h., wenn man feuchtes Chlor-Knallgas mit kurzwelligem Ultraviolett bestrahlen würde. Die Ausführung des Versuchs zeigte jedoch, daß dabei für ein Quantum absorbierten Lichtes wieder ca. 10000 Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, also nicht mehr als bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Das aber spricht gegen die Auffassung, daß die Wandschicht bei Annahme eines derartigen Reaktions-Mechanismus eine bevorzugte Stelle im Sinne von Norrish bildet.

2. Um aber eine endgültige Entscheidung darüber herbeizuführen, ob die Wand überhaupt irgendwelchen Einfluß auf das Zustandekommen der

³⁾ Naturwiss. 14, 299 [1926]. Dissertat., Göttingen 1926.

⁴⁾ Ronald G. W. Norrish, Transact. Faraday Soc. 63, 21, Part. 3, I.; Soc. 127, 2316 [1925].

Chlorwasserstoff-Reaktion hat, wurde der Versuch gemacht, die Chlor-Knallgas-Vereinigung ganz ohne jede feste oder flüssige Wand vor sich gehen zu lassen. Zu diesem Ende wurde innerhalb eines kreisförmigen Wasserstoff-Strahls von etwa 5 cm Durchmesser ein dünner Strahl von Chlor-Knallgas belichtet.

Wasserstoff und Chlor, beide aus Bomben entnommen, strömen (Fig. 1) durch die Hähne H_1 und H_3 in das Gefäß V, in dem sie sich mischen. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit Hilfe der Hähne H_1 und H_3 reguliert und an den Strömungsmessern, die aus den Capillaren K_1 und K_2 mit den sie übergreifenden Schwefelsäure-Manometern M_1 und M_2 bestehen, kontrolliert.

Durch den Hahn H_4 gelangen die Gase in eine Capillare K von etwa 7 cm Länge und 0.3 mm innerer Weite, aus der sie in dünnem, steifem Strahl auströmen. Mit Tabakrauch war vorher die Strömungsgeschwindigkeit ausprobiert worden, die es erreichen ließ, daß der Strahl in ruhender Luft über 20 cm sich in scharfer Begrenzung hielt, bevor er diffus wurde.

Durch die Waschflasche W (zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit) und den Hahn H_5 strömte etwas langsamer als das Chlor-Knallgas Wasserstoff durch das weite Glasrohr G von 5 cm Durchmesser, in dessen Achse sich die Capillare befindet, so daß der Chlorknallgas-Strom allseitig von Wasserstoff umgeben ist. 18 cm vom unteren Ende der Capillare entfernt verengt sich das Rohr G trichterförmig bis auf etwa 3 cm Durchmesser (T), so daß der etwa schon diffus werdende Gasstrahl durch den schneller strömenden Wasserstoff mitgerissen wird und nicht wieder an die belichtete Gefäßwand gelangen sollte. Die Apparatur befand sich im Dunkelzimmer.

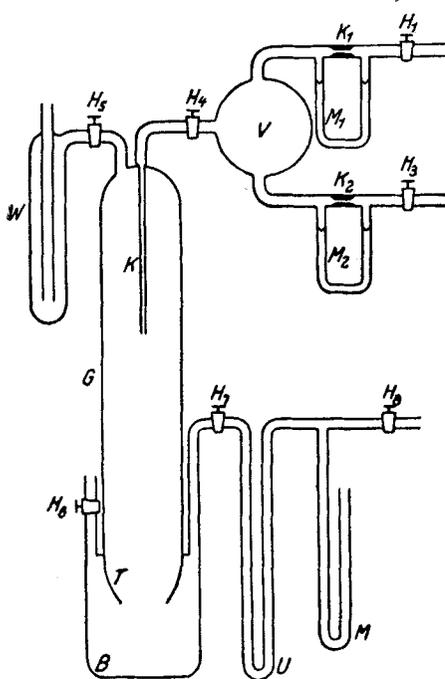


Fig. 1.

unterhalb des Capillaren-Endes dadurch, daß das Licht einer Kohlebogenlampe mit der Kondensor-Linse auf den Gasstrahl in einer Breite von ca. 1—2 cm konzentriert wurde. Das aus T austretende Gemisch trifft 4 cm weiter auf den Boden des mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßes B, an dem Chlor und Chlorwasserstoff kondensiert werden. Der gasförmig bleibende Wasserstoff entweicht durch den weitgebohrten Hahn H_6 nach außen. Zum Nachweis der Chlorwasserstoff-Bildung dient die aus den Hähnen H_7 und H_8 , sowie dem U-Rohr U und dem Quecksilber-Manometer M (mit Schwefelsäure überdecktes Quecksilber) bestehende Anordnung.

Vor dem Versuch strömten zur Verdrängung von Luft zunächst 10 Min. Chlor und Wasserstoff durch H_1 , H_3 und die Capillare, dann $\frac{1}{4}$ Stde. Wasserstoff von H_5 und H_3 aus durch die ganze Apparatur und die Hähne H_7 und H_8 nach außen ab. Dann wurde Chlor wieder zugelassen, H_7 geschlossen, H_8 geöffnet, B mit flüssiger Luft gekühlt, und eine Stunde belichtet.

Nach Schließen der Hähne H_4 , H_5 und H_6 wurde dann durch H_7 und H_8 der ganze Raum mit der Wasserstrahl-Pumpe evakuiert, darauf H_8 geschlossen, U mit flüssiger Luft gekühlt und die flüssige Luft unter B durch ein Äther-Kohlensäure-Gemisch ersetzt.

Dabei bleibt das Chlor verflüssigt, und nur der Chlorwasserstoff verdampft und kondensiert sich in U. Nach Schließen des Hahnes H_1 und Ersetzen der flüssigen Luft unter U durch Äther-Kohlensäure muß sich das Vorhandensein von Chlorwasserstoff durch ein Ansteigen des Druckes im Manometer M bemerkbar machen. Es zeigte sich in der Tat, daß der Druck rapide anstieg bis über den Meßbereich des Manometers, der 320 mm betrug, und noch zweimal konnte durch Abpumpen der bis dahin verdampfte Anteil des Chlorwasserstoffs entfernt werden, bevor nach Abstellen der Pumpe der Druck nicht mehr stieg. Damit war erwiesen, daß Chlorwasserstoff gebildet worden war.

Für die Beweiskraft dieses Versuches war es erforderlich zu zeigen, daß während der Versuchsdauer kein Chlor an die Gefäßwand gelangt ist. Es wurde deshalb der Gasstrahl selbst mittels eines 1 cm breiten Streifens aus schwarzem Papier vor direktem Licht geschützt, während der ihn konzentrisch umgebende Ring bis zur Gefäßwand, der nur Wasserstoff enthalten sollte, belichtet wurde. Dabei hätte, wenn der Ring von Chlor frei geblieben war, keine Chlorwasserstoff-Bildung eintreten dürfen. Es zeigte sich aber ein einmaliger Druckanstieg von 200 mm, also eine zwar gegenüber dem vorigen Versuch nur geringe, aber doch unzweifelhafte Chlorwasserstoff-Bildung.

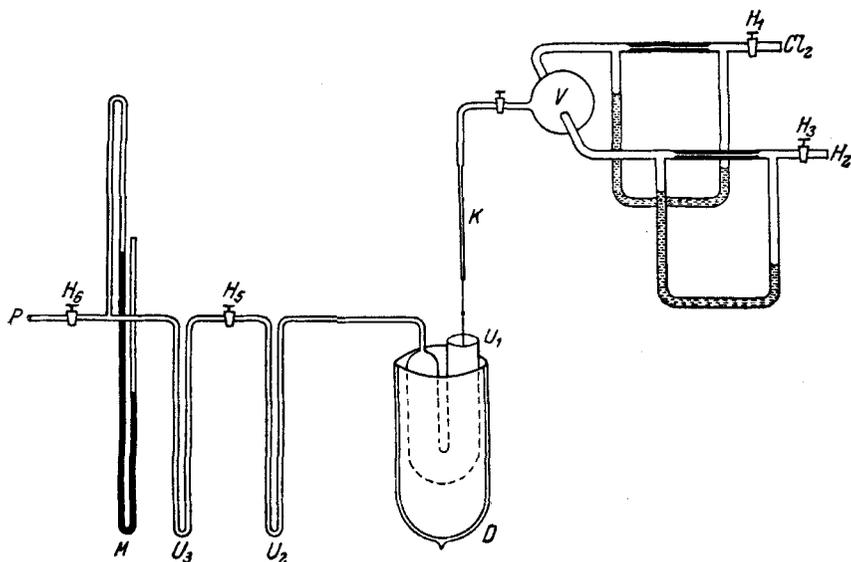


Fig. 2.

Der Schluß liegt nahe, daß der gefundene Umsatz von dem Licht herrührt, das von der Rohrwand in das Innere des Gefäßes und damit auch auf den Gasstrahl reflektiert wird. Es bleibt aber auch die Möglichkeit offen, daß durch Wirbelbildung Chlor an die belichtete Wand gelangt ist und sich erst dort umgesetzt hat. Wenn dies unter den vorliegenden Umständen auch nicht sehr wahrscheinlich ist, so ist doch der Versuch nicht als entscheidend anzusehen.

3. Um die Möglichkeit einer Wandreaktion gänzlich auszuschließen, wurde ein Gasstrahl-Versuch unternommen, in dem der Strahl völlig frei in der Luft verlief⁵⁾. Die reinen Gase wurden (Fig. 2), wie in dem früheren

⁵⁾ Dieser Versuch wurde von Hrn. stud. Otto Vaupel ausgeführt, der darüber in seiner demnächst erscheinenden Dissertation ausführlicher berichten wird.

Falle, bei Cl_2 und H_2 eingeleitet, passierten je einen Strömungsmesser und mischten sich in der geschwärzten Kugel V. Durch die Capillare K trat das Gasgemisch in feinem Strahl in die freie Luft aus. Unter der Capillare K befand sich ein weites U-Rohr U_1 , über das bequem von unten her ein Dewar-Gefäß D geschoben werden konnte. Der Gasstrahl war so reguliert, daß er sich noch nicht auflöste, ehe er auf die innere Wandung von U_1 traf. Etwa 2.5 cm unter dem Ende der Capillare und noch 3 cm über dem Rande von U_1 wurde wie in dem vorigen Versuch das Licht einer Bogenlampe auf einen kleinen Ausschnitt des Strahls konzentriert.

Zum Versuche wurde bei offenen Hähnen H_5 und H_6 bei P mit der Wasserstrahl-Pumpe gesaugt, dann der Gasstrahl einreguliert und gleich das Gefäß D mit flüssigem Sauerstoff über U_1 geschoben, so daß sämtliches Chlor und etwa entstandener Chlorwasserstoff daselbst sofort ausgefroren wurden. Gleich darauf wurde die Bogenlampe gezündet und etwa 7 Min. belichtet. Dann wurde der Gasstrahl abgestellt und das Gefäß mit flüssigem Sauerstoff über U_2 gebracht, wodurch die in U_1 kondensierten Gase nach U_2 überdestillierten. War dies beendet, so wurde das Gefäß mit flüssigem Sauerstoff über U_3 und sofort ein Dewar-Gefäß mit Äther-Kohlensäure-Schnee über U_2 geschoben, während gleichzeitig die Pumpe abgestellt und ein Kork mit durchgehender Röhre auf U_1 gesetzt wurde, durch die reiner Wasserstoff in mäßigem Strome durch die Apparatur gedrückt wurde, um zu verhindern, daß die aus dem Äther-Kohlensäure-Gemisch entweichende Kohlensäure nach U_2 und U_3 gelangte. Das verdichtete Chlor bleibt dabei in U_2 zurück, während die entstandene Salzsäure nach U_3 überdestillieren und hier kondensiert werden mußte. Nach Schließen des Hahnes H_5 wurde sodann durch P das Rohr U_3 mitsamt dem Manometer M auf Wasserstrahl-Vakuum gebracht, Hahn H_6 geschlossen und das Gefäß mit flüssigem Sauerstoff unter U_3 entfernt. Hat sich Chlorwasserstoff gebildet, so muß sich dies im Sinken des Manometers M anzeigen. In gleicher Weise konnte sodann das in U_2 noch vorhandene kondensierte Chlor mittels U_3 und M gemessen werden.

Der Versuch ergab, daß sich in der Tat Chlorwasserstoff in reichlicher Menge gebildet hatte. Es mögen sich 30–35% des Chlor-Knallgases zu Chlorwasserstoff vereinigt haben.

Daß der Strahl von Chlor-Knallgas während der Belichtung von Luft begrenzt war, erhöht die Beweiskraft des Versuches. Man weiß, daß Stickstoff auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ohne Einfluß ist, Sauerstoff aber stark verzögernd wirkt. Wäre also der Versuch negativ ausgefallen, so hätte das dem verzögernden Einfluß des Sauerstoffs zugeschrieben werden können. Der trotz der hemmenden Wirkung des Sauerstoffs positive Ausfall des Versuches darf als entscheidender Beweis dafür gelten, daß die Photosynthese des Chlorwasserstoffs im sichtbaren Licht vollständig im Gasraum abläuft und auch nicht eines auslösenden Initialvorganges an einer festen Gefäßwand bedarf.

Göttingen, Photochem. Abteil. d. Physikal.-chem. Instituts, Mai 1926.