

205. Karl Faltings: Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett, Nr. 8. Die photochemische Zersetzung des Äthans.

[Aus d. Institut für physikal. Chemie d. Hansischen Universität Hamburg.]
(Eingegangen am 3. Mai 1939.)

Photochemische Untersuchungen mit Äthan als primärer Komponente sind abgesehen von qualitativen Angaben von W. Kemula und A. Dydnzynski¹⁾ bisher nicht ausgeführt worden. Der Grund liegt wie beim Methan, das von W. Groth²⁾ untersucht wurde, auch beim Äthan in der Lichtdurchlässigkeit bis ins Schumann-Ultraviolett.

Die Lichtabsorption beginnt nach G. Scheibe und H. Grieneisen³⁾ bei $1600 \text{ \AA} = 63000 \text{ cm}^{-1}$ (ohne Angabe von Druck und Schichtdicke). W. C. Price⁴⁾ findet bei 0,01 mm Druck und 1,5 m Schichtdicke zwischen 1350 und 1000 \AA diffuse Banden.

Die mit Quecksilber sensibilisierte photochemische Zersetzung des Äthans ist von verschiedenen Autoren⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ eingehend untersucht worden⁵⁾.

Nachdem die Niederspannungs-Xenonlampe¹¹⁾¹²⁾ zu einer brauchbaren Lichtquelle für das extreme Ultraviolett entwickelt worden ist, erschien es nach der Untersuchung der direkten photochemischen Zersetzung des Methans²⁾ naheliegend, eine solche Untersuchung auch beim Äthan vorzunehmen. Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Versuche.

Die als Lichtquelle benutzte Xenonlampe wurde von W. Groth¹²⁾ eingehend beschrieben. Sie sendet durch ein Flußspatfenster in der Sekunde 2×10^{16} Quanten in den Reaktionsraum. Die Lichtquelle ist monochromatisch, die Wellenlängen der benutzten Xenonresonanzlinien liegen bei 1470 \AA und 1295 \AA , entsprechend 193 und 218 Kcal pro Mol. Das Verhältnis, in dem sich die beiden Linien an der Gesamtintensität beteiligen, ist bei dem in diesem Falle verwendeten Fluoritfenster gleich 1:0,39. Die Bestimmung dieses Verhältnisses ist von W. Groth¹²⁾ beschrieben worden.

Das für die Versuche verwendete Äthan wird durch Hydrierung von reinem Äthylen, das einer Bombe entnommen wird, mit Wasserstoff am Nickelkatalysator bei 145° hergestellt. Das den Hydrierofen verlassende Gas wird in 2 Waschflaschen mit Sinterplatten (G_1) mit Brom gewaschen, darauf wird der mitgeführte Bromdampf in 2 Waschflaschen mit Kalilauge entfernt. Nach Trocknen mit konz. Schwefelsäure wird das Gas mit flüssigem Sauerstoff kondensiert, während der überschüssige Wasserstoff entweicht.

¹⁾ Roczniki Chem. **17**, 423 [1937]. ²⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **38**, 366 [1937].

³⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **25**, 52 [1934].

⁴⁾ Physic. Rev. **45**, 843 [1934] u. **47**, 444 [1935].

⁵⁾ Auf diese Arbeiten soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da deren Autoren sich offenbar auch selbst bewußt sind, daß ihre Versuche und deren Deutung als nicht abgeschlossen zu betrachten sind.

⁶⁾ H. S. Taylor u. Hill, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2922 [1929].

⁷⁾ Kemula, Mrazek u. Tolloczko, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **5**, 263 [1933]. ⁸⁾ E. W. R. Steacie u. N. W. F. Phillips, Journ. chem. Physics **6**, 179 [1938].

⁹⁾ E. W. R. Steacie u. N. W. F. Phillips, Canad. Journ. Res. (B) **16**, 303 [1938].

¹⁰⁾ E. W. R. Steacie, W. A. Alexander u. N. W. F. Phillips, Canad. Journ. Res. (B) **16**, 314 [1938].

¹¹⁾ P. Harteck u. F. Oppenheimer, Ztschr. physik. Chem. (B) **16**, 77 [1932].

¹²⁾ W. Groth, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 307 [1937].

Das für die photochemischen Versuche verwendete Gas muß einen sehr hohen Reinheitsgrad haben. Die Reinigung wird so vorgenommen, daß zuerst die leichter flüchtigen Verunreinigungen entfernt werden. Das Äthan strömt zu diesem Zweck durch eine Capillare in ein mit flüssigem Sauerstoff gekühltes Ausfriergefäß. Während das Äthan kondensiert, werden mit einer Quecksilberdiffusionspumpe Wasserstoff und Methan abgepumpt. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis beim langsamen Verdampfen des Äthans die ersten Anteile beim Auskondensieren mit flüssiger Luft gleichbleibenden Sättigungsdruck zeigen. Der Druck wird mit einem Pirani-Manometer gemessen. Auf diese Weise kann man eine Verunreinigung durch Methan von 10^{-6} oder durch Wasserstoff von 10^{-7} noch bequem feststellen. Die weitere Reinigung erfolgt, da das Gas — wie besondere Untersuchungen zeigten — keine ungesättigten Verbindungen enthält, durch fraktionierte Destillation¹³⁾. Eine Destillation von 8 l Gas dauert 50—60 Stunden. Nach 4—5 Destillationen kann in der letzten Fraktion kein Fremdgas mehr nachgewiesen werden. Von dem so gereinigten Gas wurde die Mittelfraktion zu den photochemischen Versuchen verwendet¹⁴⁾.

Das bei einigen Versuchen als Zusatzgas verwendete Kohlenoxyd wird wie folgt gereinigt. Das Kohlenoxyd strömt aus einer Bombe durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Ausfrierfalle, dann über glühende Kohle bei etwa 1100°C und wieder durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Ausfrierfalle zur Entfernung des Kohlendioxyds. Danach wird das Kohlenoxyd mit unter vermindertem Druck siedender flüssiger Luft auskondensiert und der nicht kondensierbare Wasserstoff abgepumpt.

Da der Sauerstoff die Linie 1470 \AA extrem stark absorbiert, können letzte Sauerstoffspuren aus dem Kohlenoxyd photochemisch entfernt werden. Die photochemisch gebildeten Sauerstoffatome reagieren mit dem Kohlenoxyd. Die Reaktionsprodukte sind leicht vom Kohlenoxyd zu trennen. Reinheitsgrad 10^{-5} .

Das Äthan wurde strömend belichtet. Die meisten Versuche wurden mit einer Kreislaufapparatur, die nach dem Thermosyphon-Prinzip arbeitet²⁾¹⁵⁾, bei Atmosphärendruck ausgeführt, andere durch einmaliges Vorbeiströmlenlassen von Äthan am Fenster der Xenonlampe bei Drucken von 760 und 160 mm. Das Äthan strömte hierbei aus einem Vorratsgefäß durch eine Capillare am Fenster der Xenonlampe vorbei und dann durch eine zweite Capillare in ein Ausfriergefäß. Die Capillare gewährleistete bei dem jeweils angewendeten Druck eine Strömungsgeschwindigkeit von 10 ccm in der Se-

¹³⁾ Das verflüssigte Gas wird durch ein Kältebad auf einer Temperatur von -140° bis -145° gehalten, bei der sein Sättigungsdruck 10—15 mm Hg beträgt. In einem anderen Gefäß wird mit fl. Luft auskondensiert. Die beiden Gefäße stehen durch eine Capillare miteinander in Verbindung. Das Einschalten einer Capillare ist notwendig, weil das Äthan sonst zu schnell verdampft und dabei durch Abführung der Verdampfungswärme fest wird. Aus der festen Phase gehen aber von der Oberfläche die Verunreinigungen sehr leicht mit über.

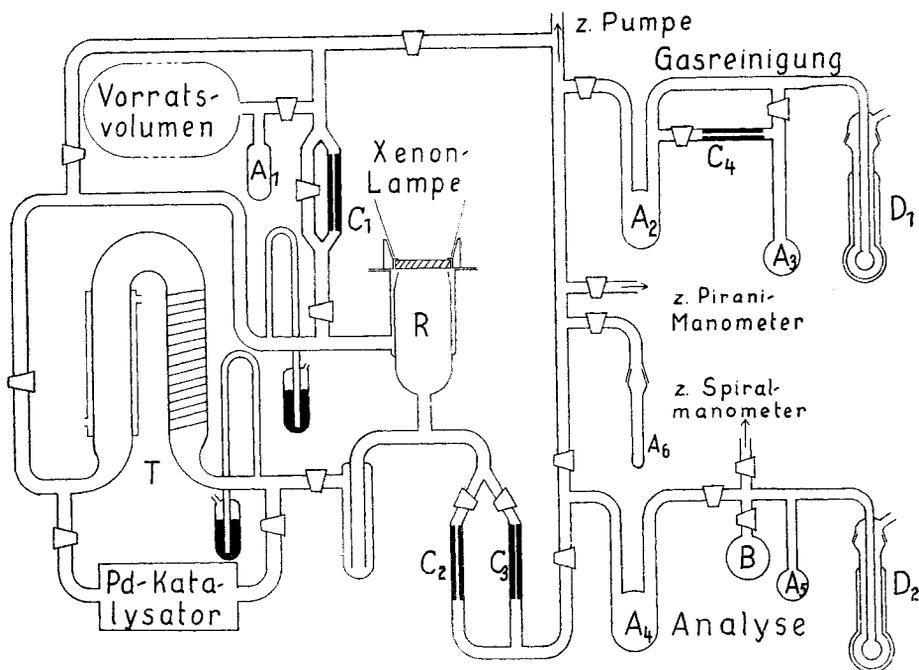
¹⁴⁾ Eine andere Methode zur extremen Reinigung von Gasen ist die der fraktionierten Desorption von Aktivkohle oder Silicagel. (Siehe: P. Harteck u. R. Edse, Ztschr. physik. Chem. (A) **182**, 220 [1938] und: R. Edse u. P. Harteck, Angew. Chem. **52**, 32 [1939]; vergl. auch K. Peters u. W. Lohmar, Angew. Chem. **50**, 40 [1937], Beiheft 25.)

¹⁵⁾ G. M. Schwab, R. Staeger u. H. H. v. Baumbach, Ztschr. physik. Chem. (B) **21**, 65 [1935].

kunde. Auch bei den Kreislaufversuchen betrug die Strömungsgeschwindigkeit etwa 10 ccm in der Sekunde.

Die Versuchsausführungen unterscheiden sich also nur dadurch, daß beim einmaligen Vorbeiströmenlassen keine Folgeprodukte in Reaktion treten können.

Das Volumen der Kreislauf-Apparatur betrug etwa 1000 ccm. Es war also immer etwa 1 l Gas zu analysieren, das die Reaktionsprodukte in der Größenordnung einiger Promille enthält. Wasserstoff und Methan wurden nach derselben Methode wie bei der Gasreinigung abgetrennt und in einem mit flüssiger Luft gekühlten, mit Adsorptionskohle gefüllten Gefäß aufgenommen. Nach



Abbild. 1. Schematische Zeichnung der Apparatur.

Erklärungen: $A_{1,2,3,4,5,6}$ = Ausfriergefäße; B = Adsorptionsgefäß mit Aktivkohle; $C_{1,2,3,4}$ = Capillaren; $D_{1,2}$ = Ausfriergefäße zum Kühlen mit abgepumpter fl. Luft; R = Reaktionsraum; T = Thermosyphonpumpe.

3—4-maliger Wiederholung der Operation waren Wasserstoff und Methan restlos an der Kohle adsorbiert. Das Adsorptionsgefäß stand mit einem Bodensteinschen Quarzspiralanometer in Verbindung. Das Volumen, in dem zwei kleine Ausfriergefäße einbegriffen waren, betrug 20 ccm. Die Adsorptionskohle wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und die Summe Wasserstoff + Methan volumetrisch bestimmt. Vorversuche zeigten, daß bei diesem Verfahren keine meßbaren Mengen Äthan mit an die Adsorptionskohle gehen. Darauf wurde das Gas erneut an Aktivkohle adsorbiert und der Wasserstoff mit der Quecksilberdiffusionspumpe bei der Temperatur der flüssigen Luft abgepumpt¹⁶⁾. Nach Erwärmen der Kohle, Auskondensieren des Methans

¹⁶⁾ R. Edse u. P. Harteck, *Angew. Chem.* **52**, 32 [1939].

mittels abgepumpter flüssiger Luft und nochmaligem Abpumpen des Wasserstoffes wurde das Methan nach Abschalten des mit Aktivkohle gefüllten Adsorptionsgefäßes in einem Volumen von 6 ccm bestimmt. Durch Subtraktion ergibt sich die Menge des Wasserstoffes.

Zur Ermittlung der Zahl der gebildeten Kohlenstoffdoppelbindungen bzw. Dreifachbindungen wurde zu dem Gas eine bekannte Menge Wasserstoff gegeben, die etwa 0.5—0.8% des Gases ausmachte und das Gemisch über einen Palladiumkatalysator geleitet (Kreislauf), der eine quantitative Hydrierung in 4—6 Stdn. gestattete. Um eine vollständige Hydrierung zu gewährleisten, wurde diese Operation immer auf 14—18 Stdn. ausgedehnt. Der Wasserstoff-Überschuß wurde wie oben angeführt bestimmt und der Verbrauch berechnet. Dadurch wurde die Zahl der gebildeten ungesättigten Verbindungen festgelegt. Der Katalysator, der die Hydrierung bei Zimmertemperatur ermöglichte, war auf Bariumsulfat niedergeschlagen. (Palladiumsulfat wurde mit überschüss. Schwefelsäure versetzt und mit Bariumhydroxyd gefällt; das entstandene Palladiumoxyd wurde mit Wasserstoff reduziert.) In besonderen Versuchen wurde das Acetylen durch Fällung von Kupferacetylid aus ammoniakal. KupferI-salzlösung nachgewiesen und nach Hlosvay¹⁷⁾ bestimmt. Aus der Acetylenmenge und der Menge des bei der Hydrierung verbrauchten Wasserstoffes wurde der Anteil des Äthylens an den ungesättigten Verbindungen berechnet.

Die schwerer als Äthan flüchtigen Kohlenwasserstoffe wurden durch fraktionierte Destillation aus dem Versuchsgas abgetrennt, durch Aufnahme einer Dampfdruckkurve identifiziert²⁾ und die entstandene Menge volumetrisch bestimmt. Die beschriebene Analysenmethode wurde bei allen Versuchen, die die Belichtung von reinem Äthan zum Gegenstand hatten, angewendet.

Bei der Belichtung von Gemischen aus 20% Äthan und 80% Kohlenoxyd wurde nach gebildetem Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton usw. gesucht. Es wurde wie folgt verfahren.

Mit einem Kältebad wurden während des Versuches, der mit der Kreislaufapparatur ausgeführt wurde, dauernd schwer flüchtige Reaktionsprodukte auskondensiert. Nach Beendigung des Versuches wurde das Kältebad durch flüssige Luft ersetzt und das gesamte Äthan mit ausgefroren. Danach wurde bei —140 bis —145° zusammen mit etwa erzeugtem Wasserstoff und Methan das Kohlenoxyd und das Äthan abgepumpt. Der auskondensiert gebliebene Rest wurde nach Erwärmen auf Zimmertemperatur in ein kleines mit Schloff versehenes Ausfriergefäß kondensiert und auf die in Frage kommenden Reaktionsprodukte untersucht. Soweit möglich wurden mit colorimetrischen Methoden halb-quantitative Messungen durchgeführt.

Die Reaktionsprodukte aus der Belichtung von Äthan-Kohlenoxydgemischen wurden außerdem volumetrisch gemessen und nach Zugabe von reinem Sauerstoff an einem 800—1000° heißen Platindraht verbrannt; die gebildete Kohlendioxydmenge wurde dann ebenfalls bestimmt.

Versuchsergebnisse.

Der Extinktionskoeffizient des Äthans für die Summe der Xenonresonanzlinien $\lambda = 1470$ und 1295 \AA wurde wie folgt bestimmt:

Anstatt der Reaktionskammer wurde vor das Fenster der Xenonlampe eine Absorptionskammer gesetzt. Diese besaß ein zweites Flußspatfenster.

¹⁷⁾ H. Meyer, „Lehrb. d. org. chem. Methodik“, J. Springer, Berlin, 1931.

Das Licht durchsetzte die Kammer, und seine Intensität hinter dem zweiten Fenster wurde durch Messung der Ozonbildung in schnell strömendem Sauerstoff bestimmt²⁾. Es wurden durchgeführt: 1) Leermessung bei Hochvakuum in der Absorptionskammer und 2) Messungen bei Drucken von 10–40 mm Hg Äthan in der Absorptionskammer. Um Fehler durch Zersetzungsprodukte zu vermeiden, wurde das Äthan dauernd erneuert.

Tafel I. Schichtdicke der Absorptionskammer 1.7 cm.

Druck in mm Hg	10 ⁻⁵	10	20	40
$\frac{\text{Intensität bei Hochvakuum}}{\text{gefundene Intensität}}$	1	0.597	0.355	0.126

Aus den gefundenen Werten berechnet sich der mittlere dekadische Extinktionskoeffizient α des Äthans für $\lambda = 1470$ und 1295 \AA zu 10.0. Da der Extinktionskoeffizient sehr genau dem Beerschen Gesetz folgt, so ist anzunehmen, daß der Extinktionskoeffizient für die beiden Wellenlängen 1470 und 1295 \AA auch einzeln nahezu gleich 10 ist.

Der Wert des Extinktionskoeffizienten ist so groß, daß bei der Belichtung von Äthan bei Atmosphärendruck in einem Abstand von 2 mm vom Fenster der Xenonlampe die Intensität schon auf 1/100 gefallen ist. Für die Belichtung von Äthan bei Atmosphärendruck kann man also die Zahl der eingestrahlenen Quanten gleich der Zahl der absorbierten setzen.

Bei der Belichtung von Äthan mit dem extrem kurzwelligem Licht der Xenonlampe entstehen in der Hauptsache Wasserstoff, Äthylen und Acetylen, daneben in geringerem Maße Methan, Propan und Butan. Die gebildete Menge der genannten Verbindungen ist der Belichtungszeit proportional. Sie ist unter den gewählten Bedingungen nicht von der Menge der schon entstandenen Reaktionsprodukte abhängig, was auch aus den übereinstimmenden Ergebnissen der Kreislauf-Versuche mit denen bei einmaligem Vorbeiströmen hervorgeht.

Für die Wasserstoffbildung ergibt sich, daß pro absorbiertes Quant 0.97 Moleküle Wasserstoff entstehen. Bei der Hydrierung der gebildeten ungesättigten Verbindungen werden für jedes bei der Belichtung absorbierte Quant 0.96 Mol. Wasserstoff verbraucht. Für den bei der Belichtung gebildeten und den bei der Hydrierung verbrauchten Wasserstoff ergibt sich also innerhalb der Fehlergrenze derselbe Wert. Die Acetylenbestimmung, die in besonderen Versuchen ausgeführt wird, ergibt pro absorbiertes Quant 0.20 Moleküle. Äthylen wird in einer Quantenausbeute von 0.56 gebildet. Die bei der Belichtung entstehende Methanmenge beträgt 0.05 Mol. pro absorbiertes Quant. Die Summe der gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe ist 0.04 Mol. pro Quant. Durch ihre Dampfdruckkurve werden Propan und Butan identifiziert. Die gebildeten Mengen stehen im Verhältnis 1:3.

Alle Versuchsergebnisse sind unabhängig von der Dauer der Belichtung. Kreislaufversuche und einfache Strömungsversuche, die bei demselben Druck ausgeführt werden, haben die gleichen Ergebnisse.

Bei der Belichtung von Äthan unter einem Druck von 160 mm werden pro eingestrahliges Quant 0.81 Mol. Wasserstoff gebildet. Die verkleinerte Wasserstoff-Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß die Absorption der Strahlung erst in größerem Abstand vom Fenster vollständig ist und daher ein Teil des ungerichteten Lichtes der Xenonlampe auf die Wand trifft und für

die Zersetzung des Äthans verlorenght. Die entstehende Acetylenmenge beträgt 0.26 Mol. pro Quant. Bezieht man die Acetylenausbeute auf die Menge des gebildeten Wasserstoffes, so erhält man für das Verhältnis $C_2H_2:H_2$ den Wert 0.32. Die gleiche Größe hat bei den bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuchen den Wert 0.21.

Tafel 2. Intensität der Lampe: 2×10^{16} Quanten pro Sekunde.

Nr.	Art	p mm Hg	t Min.	Quantenausbeuten				
				H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀
1	Kreislauf	760	60	0.97	0.05	0.55	0.21	0.05
2	Kreislauf	760	120	0.97	0.04	0.56	0.20	0.04
3	Strömung	760	10	0.99	0.05	0.57	0.20	(0.04)
4	Strömung	760	30	0.96	0.05	0.56	0.20	(0.04)
5	Strömung	160	10	0.81	—	—	0.26	—
6	Strömung	160	20	0.80	—	—	0.27	—
7	Strömung	160	30	0.82	—	—	0.26	—

Die Intensität der Lichtquelle verringert sich bei allen Versuchen langsam durch Verschmutzung des Fensters (etwa 4%/Stde.), die offenbar aus einer geringfügigen Menge Polymerisationsprodukt des Acetylen oder Äthylens besteht. Der Fehler wird graphisch eliminiert. Nach je 3—5 Versuchen wird die Intensität der Lampe durch Messung der Ozonbildung aus schnell strömendem Sauerstoff bestimmt. Hierbei wird gleichzeitig durch das Ozon der Belag auf dem Fenster entfernt. Die Intensität der Lampe fiel nie auf weniger als 80% ihres Anfangswertes.

Es läßt sich leicht errechnen, daß nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der photochemisch erzeugten Radikale bis an das Fenster diffundieren kann. Die Verunreinigung des Fensters ist auch mit freiem Auge nicht feststellbar.

Da Wasserstoffatome mit Kohlenoxyd Formaldehyd bilden¹⁸⁾, wurden auch Äthan-Kohlenoxyd-Gemische untersucht. Die Belichtung eines Gemisches von 20% Äthan und 80% Kohlenoxyd ergibt jedoch als Hauptreaktionsprodukt Aceton in einer Quantenausbeute von 0.1. Als Nachweisreaktion für das Aceton werden die Legalsche Probe mit Nitroprussidnatrium und die Indigobildung mit *o*-Nitrobenzaldehyd benutzt. Die Verbrennung ergibt einen Gehalt von 3 Kohlenstoffatomen im Molekül. In geringer Menge entsteht auch Formaldehyd (Quantenausbeute etwa 0.005), der mit Fuchsin-schwefliger Säure nachgewiesen und colorimetrisch bestimmt wird.

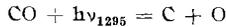
Die Suche nach Verbindungen mit saurem Charakter sowie nach Verbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen wie z. B. Diacetyl war erfolglos.

In einem Gemisch aus 20% Äthan und 80% Kohlenoxyd absorbiert das Kohlenoxyd nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtintensität, da der dekadische Extinktionskoeffizient α des Kohlenoxyds für die Summe der Xenonresonanzlinien = 0.21 ist¹⁹⁾. Das Kohlenoxyd absorbiert unter den angewendeten Bedingungen nur etwa 8% der Gesamtintensität. Für die photo-

¹⁸⁾ E. W. R. Steacie, Journ. chem. Physics **6**, 37 [1938], ferner Bonhoeffer u. Harteck, Ztschr. physik. Chem. **139**, 64 [1928], und Trenner, Morikawa u. Taylor, Journ. chem. Physics **5**, 203 [1937].

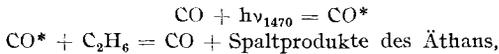
¹⁹⁾ W. Groth, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 315 [1937], ferner K. Faltings, W. Groth u. P. Harteck, Ztschr. physik. Chem. (B) **41**, 15 [1938].

chemische Zersetzung des Kohlenoxyds ist nur die kürzere Wellenlänge $\lambda = 1295 \text{ \AA}$ wirksam²⁰⁾. Der photochemische Zerfall des Kohlenoxyds nach



ist also nur für etwa 2% der Gesamtintensität in Betracht zu ziehen. Die Menge der Folgeprodukte dieses Primärprozesses ist verschwindend gering, außerdem ist die Acetonerzeugung über diese Primärreaktion nicht möglich.

Die Möglichkeit einer durch Kohlenoxyd sensibilisierten photochemischen Äthanzersetzung, die für die Wellenlänge 1470 Å besteht,



ist sicher zu vernachlässigen, wie der Vergleich des Wirkungsquerschnittes des angeregten Kohlenoxydmoleküls mit dem des angeregten Quecksilberatoms zeigt. Während die mit Quecksilber sensibilisierte Wasserstoffzersetzung mit der Quantenausbeute 1 verläuft, hat die mit Kohlenoxyd sensibilisierte Zersetzung nur eine Quantenausbeute von 0.1¹⁹⁾²⁰⁾. Bei der mit Quecksilber sensibilisierten Zersetzung des Äthans findet man jedoch nur eine Quantenausbeute von etwa 0.1⁸⁾⁹⁾. Die Quantenausbeute für die sensibilisierte Zersetzung von Äthan durch angeregtes Kohlenoxyd ist nicht bekannt, aber sicherlich bedeutend kleiner als 1.

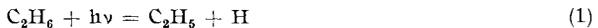
Tafel 3.

Quantenausbeute der Zersetzung von	durch Hg* 2537	durch CO* 1470
H ₂	1	etwa 0.1
C ₂ H ₆	etwa 0.1	nicht bekannt

Darüber hinaus kommen für diesen Prozeß nur etwa 6% der Gesamtintensität in Betracht. Die Menge der aus diesem Prozeß entstehenden Reaktionsprodukte ist also sehr klein, und eine Verfälschung der Versuchsergebnisse ist also durch diese Nebenreaktionen nicht möglich.

Beschreibung der Versuche.

Die photochemische Zersetzung des Äthans hat in ihren Reaktionsprodukten weitgehende Ähnlichkeit mit der photochemischen Methanzersetzung²⁾. Hier wie dort ist für die Weiterreaktion der primären Spaltstücke eine große Zahl von Möglichkeiten gegeben. Als denkbare primäre Reaktionen kommen folgende in Frage:



Nach den Versuchsergebnissen kann man die Reaktion (1) als Primärreaktion ausschließen, da der Aldehydnachweis²¹⁾ bei der Belichtung von Äthan-Kohlenoxyd-Gemischen praktisch negativ ist und außerdem als Reaktionsprodukte Methan und höhere Kohlenwasserstoffe in beträchtlicher Menge hätten auftreten müssen.

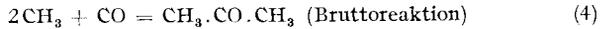
²⁰⁾ K. Faltings, W. Groth u. P. Harteck, Ztschr. physik. Chem. (B) **41**, 15 [1938].

²¹⁾ A. L. Marshall, Journ. physik. Chem. **30**, 1078 [1926], ferner W. Frankenburg, Ztschr. Elektrochem. **36**, 757 [1930].

Die Reaktion (2) kann die Bildung selbst geringer Mengen anderer Reaktionsprodukte nicht erklären.

Die Reaktion (3) als Primärprozeß wird durch die Tatsachen bewiesen, daß

1) durch die Acetonbildung bei der Belichtung von Äthan-Kohlenoxydgemischen ein direkter Nachweis der Methylradikale gegeben ist

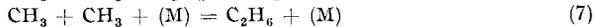


und

2) die gefundenen Reaktionsprodukte sich zwanglos aus der Abreaktion der Methylradikale deuten lassen, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung der photochemischen Zersetzung des Methans von W. Groth²⁾.

Die Abreaktion der Methylradikale verläuft wie folgt.

Hauptreaktionen:



Diese drei aufgezeigten Möglichkeiten der Abreaktion werden alle verwirklicht. Von den für jedes absorbierte Quant gebildeten 2 Methylradikalen geben 56% nach (5) Äthylen, 20% nach (6) Acetylen und 20% rekombinieren nach Gleich. (7) zu Äthan.

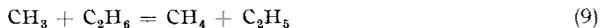
Die außerdem noch in Frage kommende Reaktion



fällt wegen der außerordentlich geringen Menge des erzeugten Methans auf jeden Fall nicht ins Gewicht.

Nebenreaktionen:

Nur ein kleiner Bruchteil (etwa 4%) der erzeugten Methylradikale reagiert mit dem im Überschuß vorhandenen Äthan ab. Diese Reaktion besitzt also eine Aktivierungsenergie (etwa 8 Kcal). Folgende Reaktionen kommen in Frage:

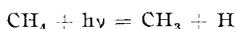


Die nach (9) entstandenen Äthylradikale können mit Methylradikalen Propan geben und mit einem zweiten Äthylradikal Butan erzeugen. Die nach (10) gebildeten Wasserstoffatome reagieren vielleicht am schnellsten mit Äthan unter Erzeugung von Methan und Methylradikalen ab¹⁸⁾. Der bei der Belichtung von Äthan-Kohlenoxyd-Gemischen in verschwindend geringer Menge entstandene Formaldehyd weist auf die Anwesenheit von Wasserstoffatomen in ganz geringer Konzentration hin. Diese können aus der Reaktion (10) stammen oder aus den vorher aufgezeigten Nebenreaktionen des Kohlenoxyds (vergl. S. 1212).

Wie sich ergab, reagieren 2 Methylradikale miteinander in der Weise, daß sie entweder Äthan zurückbilden oder — unter Abspaltung von ein oder zwei Mol. Wasserstoff — Äthylen bzw. Acetylen erzeugen. Für die Stabilisierung des Äthanmoleküls sind Zusammenstöße mit dritten Stoßpartnern erforderlich. Bei der Entstehung von Äthylen und Acetylen ist der Weg wahrscheinlich der, daß aus dem „Quasimolekül“ des Äthans ein bzw. zwei Mol. Wasserstoff abgespalten werden. Die bei der Rekombination von 2 Methylradikalen frei werdende chemische Bindungsenergie genügt zur Abspaltung von einem und auch von zwei Wasserstoffmolekülen. Es ist klar, daß eine Verminderung des

Gesamtdruckes in der Richtung wirken muß, daß die Rückbildung von Äthan aus den Methylradikalen geringer wird, während sich die Ausbeute an Äthylen und Acetylen erhöhen muß, da die „Quasimoleküle“ des Äthans weniger desaktivierende Zusammenstöße erfahren. Dies steht mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung. Bei den bei vermindertem Druck ausgeführten Versuchen ist der Wert des Verhältnisses $C_2H_2:H_2$ gleich 0.32, während die bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuche hierfür den Wert 0.21 ergeben. Das Verhältnis ist also um den Faktor 1.6 vergrößert. Die Äthylenausbeute wird bei diesen Versuchen nicht bestimmt. Es ist wahrscheinlich, daß bei diesen Versuchen kein Äthan zurückgebildet wird.

Damit ist der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus erneut bewiesen. Gleichzeitig erlauben die Versuche über den photochemischen Zerfall des Äthans einen Vergleich mit dem des Methans nach W. Groth²⁾; der für die Methanzersetzung angenommene Primärschritt



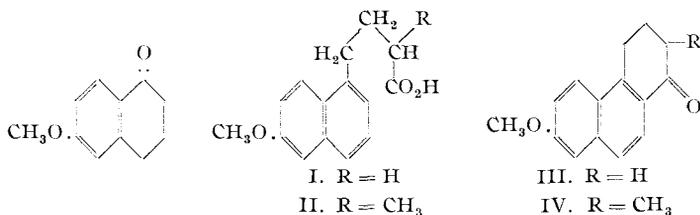
wird erneut bestätigt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des Stifterverbandes der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. P. Harteck und Hrn. Dr. habil. W. Groth danke ich für die Förderung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen.

206. Gerhard Haberland: Versuche zur Synthese natürlicher Sterine, III. Mittell.: Synthese tetracyclischer Ketone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 19. Mai 1939.)

Im Hinblick auf verschiedene Arbeiten, die in der letzten Zeit auf dem Gebiete der Sterinsynthese erschienen sind, sollen nun weitere Ergebnisse mitgeteilt werden. In den ersten beiden Mitteilungen^{1) 2)} ist ein Verfahren niedergelegt, nach dem man aus Methoxytetralon in verhältnismäßig glatten Reaktionen die interessanten Methoxynaphthyl-buttersäuren (I und II) und die entsprechenden Ketone (III und IV) auch in größeren Mengen darstellen kann.



Das weitere Ziel ist nun der Anbau eines Fünfringes an das vorliegende Phenanthrenskelett. Diese Aufgabe ist bereits vor einiger Zeit bearbeitet worden, ihre Ergebnisse sind in einer Habilitationsarbeit niedergelegt und im Februar 1938 der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

¹⁾ B. **69**, 1380 [1936].

²⁾ B. **70**, 169 [1937].