52. Die Para-Ortho-Zusammensetzung des aus Wasserstoffatomen primär entstehenden Wasserstoffgases (II).

Von Nobuji SASAKI und Osamu MABUCHI.

Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Kyoto.

(Comm. by Y. OSAKA, M.I.A., June 12, 1940.)

In der vorigen Mitteilung¹⁾ haben wir darüber berichtet, dass der Wasserstoff die normale Para-Ortho-Zusammensetzung hat, welcher in der folgenden photochemischen Reaktion aus den freien und den in Jodwasserstoffmolekeln gebundenen Wasserstoffatomen entsteht:

Die Reaktion fand bei Zimmertemperatur statt. Nach dem Wignerschen Spinerhaltungssatz²⁾ soll der so gebildete Wasserstoff unabhängig von der Reaktionstemperatur stets eine normale Zusammensetzung haben, obwohl die Meinung oft geäußert worden ist,³⁾ dass die Zusammensetzung diejenige sei, welche dem Gleichgewicht bei der Reaktionstemperatur entspricht.

In vorliegender Mitteilung wollen wir über unseren Versuch bei -120°C berichten, welcher die Folgerung aus dem Spinerhaltungssatz bestätigt.

Bei der Durchführung des Tieftemperaturversuchs mussten wir zwei Schwierigkeiten überwinden. Bei einer tiefen Temperatur, bei der die Gleichgewichtskonzentration von der normalen nennenswerterweise abweicht, ist der Dampfdruck des Jodwasserstoffs so klein, dass eine hinreichende Menge Wasserstoff für Analyse nur durch ungeheuer lange Belichtung zu erhalten ist. Dazu kommt noch der Übelstand, dass das Jod, das durch Photozersetzung entsteht, sich auf die Gefäßwand niederschlägt und die Durchlässigkeit für das Licht beeinträchtigt.

Um die vorgenannte Schwierigkeit zu umgehen wurde ein langes röhrenförmiges Reaktionsgefäß mit einem Quarzfenster an einem Ende ins Kältebad senkrecht so tief eingetaucht, dass das Fenster nur noch ein wenig in der Luft hervorragte. Das vorgekühlte Gas strömte schnell durch das Ansatzrohr am unteren Ende ein, um, nachdem das Reaktionsgefäß emporgestiegen war, durch das gleich unter dem Fenster angesetzte Seitenrohr auszuströmen. Die Gastemperatur innerhalb des ganzen Gefäßes darf also als nahezu gleich der Badtemperatur -120°C angenommen werden. Der Gasdruck im Gefäß betrug etwa ein mm Hg, so dass darin keine Verflüssigung stattfand. Um die unerwünschte

1) Proc. **12** (1936), 39.

2) Pelzer und Wigner: Z. phys. Chem., B **15** (1932), 470.

3) Rosenbaum und Hogness: J. chem. Phys., **2** (1934), 267; Sommer: Dissertation, Berlin (1934), S. 6; Farkas, Hirschberg und Sander; J. Amer. Chem. Soc., **61** (1939), 3393.

Erhitzung des Fensters durch die Quecksilberlampe zu vermeiden wurde ein Wasserfilter eingeschaltet.

Für die Analyse kleiner Mengen Wasserstoff haben wir mit einem besonders konstruierten Wärmeleitfähigkeitsgefäß sehr kleinen Volumens (etwa ein ccm) bei einigen zehn mm Hg gearbeitet; die Messgenauigkeit war etwa ± 0.3 v. H.; die Farkassche Mikroanalysenmethode bei niedrigen Drucken hat uns keine genügende Stabilität gewährleistet.

Der Wasserstoff, der das Reaktionsgefäß verliess, wurde durch zwei mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Fäle geleitet und dann vermittels aufgedampften Natriums von letzten Spuren Jodwasserstoff befreit. Der so gereinigte Wasserstoff wurde dann durch zwei hintereinander geschaltete kleine Quecksilberdampfstrahlpumpen aus Glas in ein Gefäß auf etwa ein mm Hg eingepumpt und von da aus weiter durch Sperrquecksilber ins Messungsgefäß auf 30–50 mm Hg eingepresst. Mit einer Probe wurden Messungen bei mehreren Drucken vorgenommen. Sie gaben graphisch dargestellt eine schiefe Gerade.

Die Messung wurde mit verschiedenen Wasserstoffarten in folgender Reihenfolge ohne Unterbrechung hintereinander ausgeführt: 1. Gewöhnlicher gereinigter Elektrolytwasserstoff direkt ins Messungsgefäß eingelassen; 2. derselbe Wasserstoff mit Jodwasserstoff ohne Belichtung durch die Reaktionsröhre durchgeleitet; 3. aus Jodwasserstoff photochemisch bei -120°C gebildeter Wasserstoff; 4. wieder gewöhnlicher Wasserstoff; 5. wieder photochemisch gebildeter Wasserstoff; 6. Gleichgewichtswasserstoff bei -120°C (28,3 v. H. Para-Modifikation) direkt ins Messungsgefäß eingelassen; 7. derselbe Wasserstoff mit Jodwasserstoff ohne Belichtung durch die Reaktionsröhre durchgeleitet; 8. Gleichgewichtswasserstoff bei -183°C (43 v. H. Para-Modifikation).

Die Messungsdaten mit den Wasserstoffarten 1 bis 5 liegen auf einer Geradenlinie. Die mit 6 und 7 liegen auf einer anderen Parallelen, die zwar nahe der ersten Linie aber weit genug davon läuft, um die Messungenauigkeit weitaus zu übertreffen; die mit 8 ebenfalls auf einer dritten parallel gehenden Linie, welche aber naturgemäss von den vorigen zwei Linien bedeutend entfernt verläuft.

Die mögliche Umwandlung des primär entstandenen Wasserstoffs durch Wasserstoff- bzw. Jodatome ist wie im Falle der vorigen Mitteilung ausgeschlossen.

Die Schlussfolgerung aus diesen Resultaten ist die, dass der Wasserstoff, der bei -120°C nach der Reaktion

gebildet wird, die normale Para-Ortho-Zusammensetzung hat.