90. Die Para-Ortho-Zusammensetzung des aus Ethylalkohol photochemisch primär gebildeten molekularen Wasserstoffs.

Von Nobuji SASAKI und Osamu MABUCHI.

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

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

Vor kurzem¹⁾ haben wir mitgeteilt, dass die Wasserstoffmolekeln, die bei der Reaktion

entstehen, unabhängig von der Reaktionstemperatur stets die Para-Ortho-Zusammensetzung des normalen Wasserstoffs haben, was ja nach dem Wignerschen Spinnerhaltungsprinzip zu erwarten ist.

Uns interessierte nun die Frage nach der Para-Ortho-Zusammensetzung auch im Falle, wo eine Wasserstoffmolekel in einem Elementarakt als solche aus ein und derselben Muttermolekel durch Zerfall frei wird. Ein sicher gestelltes Beispiel solchen Falls ist aber sehr selten.

Eine Ethylalkoholmolekel spaltet nach Patat²⁾ auf Aufnahme eines ultravioletten Lichtquantums unmittelbar eine Wasserstoffmolekel ab. Infolge Nebenreaktionen bilden sich hierbei auch eine kleine Menge von Kohlenoxyd und Methan.

Die Versuchsanordnung blieb fast dieselbe wie beim vorigen Tieftemperaturversuch.¹⁾

Die Reaktionstemperatur konnte nicht niedriger als -70°C gewählt werden, weil der Dampfdruck des Alkohols bei dieser Temperatur schon nur noch 0.02 mm Hg beträgt. Die Gleichgewichtsgehalt an Para-Wasserstoff bei -70°C ist 26 v. H. Es ist nun durch Versuch fest gestellt, dass dieser geringe Unterschied um ein v. H. vom normalen Wasserstoff doch noch gross genug ist, um mit unserem Messapparat unverkennbar erkannt zu werden.

„Chemisch reiner“ Alkohol wurde über Calciumoxyd zweimal destilliert und dann noch zweimal der Vakuumdestillation bei Zimmertemperatur über Calciumoxyd unterworfen. Beim Durchleiten dieses gereinigten Alkoholdampfes durch die Versuchsanordnung ohne Belichtung fand keine Gasabgabe statt. Erst bei Entzündung der Quecksilberlampe entwickelten sich nur langsam Permanentgase. Fünfstündige Belichtung lieferte eine Menge Gas, welche zur Analyse gerade noch ausreichte. Die Gasprobe enthält ausser Wasserstoff auch eine kleine Menge von Methan und Kohlenoxyd. Mit dieser Probe haben wir darauf verzichtet, Wasserstoff von den anderen Gasen zu befreien und die absolute Para-Ortho-Zusammensetzung zu bestimmen. Wir haben vielmehr versucht, zuerst zu sehen, ob die Gasprobe überhaupt Para-Wasserstoff enthielt, indem wir vor und nach der Umwandlung von Para-Wasserstoff in den

1) Proc. **16** (1940), 223; **12** (1936), 39.

2) Patat u. Hoch; Zeit. Elektrochemie **41** (1935), 494.

normalen die Wärmeleitfähigkeit der Probe massen. Zu diesem Zweck wurde innerhalb des Eingangsrohrs des Leitfähigkeitsgefäßes ein feiner Platindraht angebracht, welcher von aussen elektrisch erhitzt werden konnte.

Zur Erleichterung der Para-Ortho-Umwandlung wurde der Gasinhalt durch Auf- und Niederbewegung des Quecksilberniveaus im Gasreservoir an den heissen Draht spülen gelassen. Dass der Draht, wenn auf etwa 800°C erhitzt, kein Gas abgab, war daraus zu ersehen, dass der normale Wasserstoff seine Wärmeleitfähigkeit nicht änderte, wenn auch der Platindraht darin einige Minuten lang erhitzt wurde.

Wir konnten uns davon überzeugen, dass die Umwandlung tatsächlich schnell und vollständig vorsichging, indem wir den 43 v. H. Para-Wasserstoff sich vollständig in den normalen in einigen Minuten umwandeln liessen.

Die im Reaktionsgefäss photochemisch gebildeten Gase wurden nach dem Befreien von den Aldehyd- und Alkoholdämpfen durch Ausfrieren mit zwei hintereinander geschalteten Quecksilberglasspumpen ins Gasreservoir mit dem Sperrquecksilber eingepumpt, um dann ins Leitfähigkeitsgefäss hineingepresst zu werden.

Es hat sich nun herausgestellt, dass die Wärmeleitfähigkeit dieser Gasprobe ganz unverändert blieb, wenn diese mit dem heissen Draht auch mehrmals behandelt wurde. Das besagt, dass die Gasprobe keinen umwandlungsfähigen Para-Wasserstoff enthält und ferner, dass das Gasgemisch durch Berührung mit dem heissen Draht keine chemische Veränderung erleidet.

Wir können also aus unseren Versuchsergebnissen die Schlussfolgerung ziehen, dass der Ethylalkoholdampf beim Belichten mit ultravioletter Licht auch bei -70°C primär den molekularen Wasserstoff mit der normalen Para-Ortho-Zusammensetzung liefert.