

Über Zerlegung von Wasserstoffmolekülen durch angeregte Quecksilberatome.

Von **G. Cario** und **J. Franck** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1922.)

Vor kurzem hat der eine von uns¹⁾ aus einer Theorie von Klein und Rosseland die Folgerung gezogen, daß angeregte Atome beim Zusammenstoß mit andern Atomen an diese ihre Quantenenergie abgeben können, wobei sie ohne Licht auszustrahlen in einen niedrigeren Quantenzustand übergehen. Die Quantenenergie kann dabei auf die mechanischen Freiheitsgrade der zusammenstoßenden Atome verteilt werden, oder, falls sie dazu groß genug ist, zur Anregung von Elektronenquantensprüngen am stoßenden Atom verwandt werden, oder schließlich die Energie liefern, die bei Ablauf einer chemischen Reaktion verbraucht wird. Den ersten Fall haben wir bei der Auslöschung der Fluoreszenz durch Steigerung des Gasdruckes vor uns, den zweiten bei der Übertragung von Fluoreszenz von einer Art von Gasatomen auf eine andere [wie sie neulich von Cario²⁾ beschrieben ist], sowie bei der Glühelektronenemission, während die dritte Möglichkeit der Energieübertragung offenbar in der Sensibilisierung photochemischer Prozesse zu suchen ist, oder aber, indem man den Prozeß im umgekehrten Sinne führt, in den Erscheinungen der Chemilumineszenz. Was dieses letzte Erscheinungsgebiet betrifft, so hat darüber schon seit längerer Zeit Haber³⁾ bei Deutung seiner Versuche über die Elektronenemission chemisch reagierender Substanzen eine in den wesentlichen Punkten gleiche Anschauung vertreten, und hat sie neuerdings ausführlicher (in Gemeinschaft mit Zisch) in einer Arbeit über die Chemilumineszenz bei Reaktion gasförmiger Substanzen niedergelegt. Ferner kommen durch Beobachtung von Chemilumineszenz ungesättigter Siliciumverbindungen die Herren Kautsky und Zocher⁴⁾ zu ganz verwandten Schlüssen.

Was die uns hier interessierende Sensibilisierung photochemischer Prozesse durch Zusatz von Substanzen betrifft, die das Licht absorbieren und dann die absorbierte Energie an andere Moleküle weitergeben, so sind Beispiele hierüber lange bekannt [z. B. die

¹⁾ J. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1922.

²⁾ G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.

³⁾ F. Haber und Just, Ann. d. Phys. **36**, 308, 1911; F. Haber und Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

⁴⁾ Kautsky und Zocher, ZS. f. Phys. **9**, 267, 1922.

Sensibilisierung der photographischen Platte oder der verstärkte Zerfall des Ozons durch Belichtung bei Chlorzusatz¹⁾] und auch die Deutung dürfte ähnlich schon oft ausgesprochen sein. Es scheint uns jedoch wesentlich, auf die Verknüpfung dieser Vorgänge mit den aus ganz anderen physikalischen Prozessen erschlossenen Stößen zweiter Art von Klein und Rosseland hinzuweisen, da man bei dieser Betrachtungsweise zu ganz bestimmten und in einfachen Fällen experimentell prüfbareren Aussagen über die quantenhaften Elementarprozesse kommt. In der oben genannten Arbeit von Franck war schon darauf hingewiesen, daß ein derartiger einfacher Fall einer sensibilisierten photochemischen Reaktion in der photochemischen Dissoziation von Wasserstoff gefunden werden könne. Man muß dazu dieses Gas mit einem anderen Gase mischen, das chemisch nicht mit ihm reagiert und das Licht, das kurzwelliger als etwa 3200 \AA ist, absorbiert. Eine Bestrahlung des Gasgemisches mit solchem Licht muß dann eine Dissoziation des Wasserstoffs hervorrufen. Wasserstoff selbst absorbiert erst Licht, das kurzwelliger ist als etwa 1200 \AA , d. h. einen unzugänglichen Spektralbereich. Ein solches Experiment dürfte überdies auch darum von Interesse sein, weil ein positiver Erfolg die Möglichkeit ergibt, durch Festlegung der Grenzwellenlänge, die bei geeignetem Zusatz noch dissoziierend wirkt, zu sehr genauen Werten für die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs und vielleicht auch anderer elementarer Gase zu kommen. Aus diesen Gründen haben wir untersucht, ob Wasserstoff durch Bestrahlung mit der Quecksilberlinie $2536,7 \text{ \AA}$ dissoziiert wird, wenn als Sensibilisator Hg-Dampf beigemischt wird, der die Strahlung sehr stark absorbiert. Da das Resultat positiv war, soll hierüber kurz berichtet werden.

Die sehr einfache Versuchsanordnung bestand aus einer Quarzquecksilberlampe, einer Quarzlinse und einem Quarzrohr, in dem der Wasserstoff der Strahlung ausgesetzt wurde. Dieses Rohr war ein etwa 10 cm langes 1 cm weites Quarzrohr, das mit einer Quecksilberpumpe und einem MacLeodmanometer verbunden war. Zum Einlassen von reinem Wasserstoff war an die Apparatur ein Palladiumröhrchen angeschmolzen. In dem Rohr befand sich etwas flüssiges Quecksilber und meistens in einem Schiffchen ein Metalloxyd, das durch atomaren Wasserstoff reduziert wird. Das Rohr war umgeben von einem kleinen elektrischen Ofen, um den Dampfdruck des Quecksilbers erhöhen zu können. Fast immer wurde eine Temperatur von 45°C gewählt. Der Ofen hatte seitlich ein mit einer Quarzplatte ver-

¹⁾ Weigert, Ann. d. Phys. 24, 243, 1907.

schlossenes Loch, durch das das Licht der Hg-Lampe mittels der Quarzlinse in das Rohr fokussiert wurde. Zwischen dem MacLeod und dem Quarzrohr war ein Kühlrohr angebracht, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde, außerdem ließ sich ein Phosphorpentoxydgefäß mittels eines Gashahns in das Rohrsystem einschalten. Bei den meisten Versuchen wurde als zu reduzierendes Oxyd pulverförmiges Kupferoxyd verwandt. Hiermit durchgeführte Versuche ergaben, daß das Kupferoxyd oberflächlich reduziert wurde, was durch das Auftreten einer rötlichen Oberfläche deutlich in Erscheinung trat. Gleichzeitig ließ sich am MacLeod eine dauernde Druckabnahme des Wasserstoffs feststellen. Daß dabei Wasserdampf sich bildete, wurde dadurch gezeigt, daß das Fortnehmen der flüssigen Luft vom Kühlrohr eine Drucksteigerung ergab, die durch längeres Stehen des Gasinhalts über Phosphorpentoxyd rückgängig gemacht wurde. War eine sehr lange intensive Austrocknung aller Glasrohre vorangegangen, so blieb die Hauptmenge des gebildeten Wassers an den Wandungen des Glases haften und gelangte nicht mehr in das Dewargefäß. Sehr wesentlich für die Deutung der Erscheinung war der Nachweis, daß die Druckabnahme und die Reduktion des Kupferoxyds nur erfolgte, wenn Licht der Strahlung 2536,7 Å auf ein Gasgemisch von H₂ und Hg fiel. Er wurde dadurch geführt, daß Parallelversuche negativ ausfielen, wenn entweder der Wasserstoff oder das Quecksilber fehlte. Noch sicherer aber erfolgte er durch die Feststellung, daß bei konstant gehaltenen übrigen Bedingungen in Gegenwart von H₂, Hg-Dampf und Kupferoxyd die Strahlung der Hg-Lampe nur dann einen Effekt gab, wenn durch Kühlung der Anode dafür gesorgt war, daß die Linie 2536,7 Å keine Selbstumkehr erlitt, denn der Quecksilberdampf absorbiert bei dem gewählten Druck praktisch nur den Kern der Linie. Die Kühlung erfolgte durch starkes Anblasen der Anode mit Preßluft. Bei Abschalten der Preßluft hörte jede Spur des Effekts auf, um beim Einschalten der Kühlung sogleich wieder einzusetzen. Die Annahme, daß auch die Strahlung der Linie 1849 Å einen wesentlichen Einfluß gehabt haben konnte, ist abzulehnen, da wegen der dicken Quarzteile und der langen Luftwege, die das Licht passierte, diese Wellenlänge schon äußerst geschwächt am Expositionsrohr ankommen mußte. Fig. 1 gibt ein Beispiel für die Druckabnahme des Wasserstoffs mit der Belichtungsdauer. Die Ordinate zeigt die Drucke in mm Hg, die Abszisse die Zeit in Minuten. Zwischen den Punkten A und B der Kurve war die Kühlung der Hg-Lampe abgestellt.

Analoge Versuche wurden ohne Vorhandensein eines Metalloxyds im Rohr durchgeführt. Da Langmuir gezeigt hat, daß atomarer

Wasserstoff an den Gefäßwänden adsorbiert wird, so mußte sich, wenn die angeregten Hg-Atome den Wasserstoff zerlegten, auch unter diesen Bedingungen eine Druckabnahme bei der Belichtung ergeben. In der Tat war das der Fall, jedoch ergab sich, wie erwartet, ein

schwächerer Druckabfall als in Gegenwart eines Metall-oxydes.

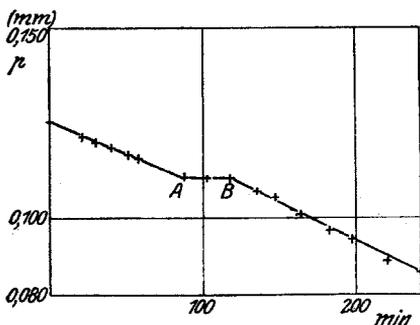


Fig. 1.

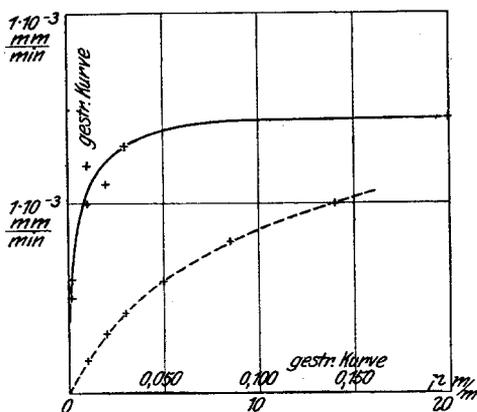


Fig. 2.

gesamte Fluoreszenz vernichtet, d. h. die Anregungsenergie bei Zusammenstößen an die stoßenden Moleküle abgegeben sein. Bis zu einem solchen Drucke sollte also die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs schnell, später langsam ansteigen. Fig. 2 zeigt in Übereinstimmung damit den beobachteten Verlauf.

Als Ordinate ist die Menge des pro Zeiteinheit verschwindenden Gases, als Abszisse der Druck in Millimeter aufgetragen. Bei kleinen Drucken ist die Kurve recht genau (siehe den Beginn im vergrößerten Maßstab), bei höheren Drucken ist am MacLeod nur eine geringe Genauigkeit der Ablesung zu erzielen, weshalb die Kurve hier nur

Ferner wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Drucke des Wasserstoffs untersucht. Das geschah aus folgender Erwägung. Bei sehr kleinen H₂-Drucken kommt es selten vor, daß ein angeregtes Hg-Atom Gelegenheit findet, vor der Reemission der Resonanzstrahlung seine Energie beim Zusammenstoß an H₂-Moleküle abzugeben. Die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes ist dann klein gegenüber der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen. Mit wachsendem Druck wird immer mehr Energie an die H₂-Moleküle übermittelt, nach Erfahrungen über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz sollte erst bei etwa 15 mm Druck fast die

den ungefähren Verlauf angibt. Es ist möglich, daß die Kurve bei noch höheren Drucken ein Maximum zeigt, da dort mit einer beträchtlichen Wiedervereinigung der H-Atome zu Molekülen zu rechnen ist, ehe sie die Wand bzw. das Kupferoxyd erreichen.

Der Verlauf der Kurve war überdies von Wichtigkeit, weil er uns gegen die Möglichkeit zu sprechen scheint, daß sich durch Zusammenstoß der angeregten Hg-Atome mit H₂-Molekülen statt einer Dissoziation nur schnelle H₂-Moleküle bilden. Da Kupferoxyd schon bei 180° C durch H₂-Moleküle reduziert wird, wäre es ja von vornherein nicht ausgeschlossen, daß abnorm schnelle H₂-Moleküle das Kupferoxyd reduzierten, wenn die Temperatur des Kupferoxydpulvers selbst wesentlich niedriger war. Dann hätte aber bei Drucken von einigen Millimetern die Reaktionsgeschwindigkeit schon äußerst klein sein müssen, da alle Moleküle bei einem solchen Druck durch Zusammenstöße ihre abnorme Energie einbüßen, ehe sie das Oxyd erreichen. Die Möglichkeit, daß sich H₃ gebildet hätte (in Analogie zum Ozon, das sich ja anscheinend durch Belichtung bildet, ohne daß freie Atome auftreten), können wir allerdings nicht mit Sicherheit ausschließen, obgleich sie unwahrscheinlich ist, da wir keine merkliche Mengen eines Gases fanden, das sich bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensieren ließ, ohne von Phosphorperoxyd aufgenommen zu werden.

Schließlich wurden auch Versuche ausgeführt, die zeigten, daß auch Wolframtrioxyd durch den unter obigen Bedingungen bestrahlten Wasserstoff zerlegt würde. Wir nahmen dieses Oxyd, weil Langmuir seine Reduktion durch H-Atome nachgewiesen hat, und weil seine Reduktion durch H₂-Moleküle erst oberhalb der Rotglut erfolgt. Die Reduktion zeigte sich bei diesem hellgelben Pulver durch Übergang der Oberflächenfarbe in stahlblau bis schwarz.

Fig. 3 zeigt eine Photographie des so veränderten Pulvers. Der hell gebliebene Teil war während des Versuchs durch ein aufge-

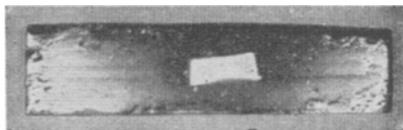


Fig. 3.

preßtes Metallblech vor der Einwirkung der Wasserstoffatome geschützt. Kontrollmessungen mit ungekühlter Lampe, sowie mit gekühlter Lampe unter Fortlassung des Wasserstoffs wurden wie bei den Versuchen mit Kupferoxyd ausgeführt. Sie zeigten, daß die Farbänderung nicht etwa durch Wasserstoffmoleküle oder durch eine Lichtempfindlichkeit des Wolframtrioxyds hervorgerufen war, denn sie ergaben bei langer Belichtung nur eine eben sichtbare Andeutung einer Verfärbung.

Somit müssen wir aus dem Ausfall der Experimente den Schluß ziehen, daß H_2 wirklich durch Zusammentreffen mit Hg-Atomen, die im $2p_2$ -Zustande sich befinden, dissoziiert wird, da der so vorbehandelte Wasserstoff alle die Reaktionen zeigt, die Langmuir als charakteristisch für H-Atome beschrieben hat. Wir können aus dem Energiequant der Strahlung $2536,7 \text{ \AA}$ natürlich nur eine obere Grenze für die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs angeben, die gleich 112 kcal ist. Sie ist als solche uninteressant, da es nicht strittig ist, daß die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs tiefer liegt, da sich aber nunmehr gezeigt hat, daß sich die photochemische Dissoziation des Wasserstoffs überhaupt auf die beschriebene Art sensibilisieren läßt, so scheint es nur eine Frage der Zeit zu sein, wann man unter Benutzung der Einsteinschen photochemischen Grundgleichung den Wert genauer festlegen kann, als es bisher geschehen ist. Wir hoffen hierauf bald zurückkommen zu können.
