4. Über chemische Lichtwirkungen. I.
Das Phosgengleichgewicht unter dem Einfluß der
Bestrahlung;
von Fritz Weigert.

Die bis jetzt bekannten chemischen Reaktionen, welche durch das Licht beeinflußt werden, lassen sich nach Helmholtz¹⁾ ganz allgemein in zwei große Gruppen einteilen:

1. in solche, bei denen die Reaktion in derselben Weise stattfindet, als wenn das System nicht bestrahlt wäre, d. h. der von selbst verlaufende Vorgang wird durch das Licht beschleunigt oder verzögert. Das Licht hat in diesen Fällen einen ähnlichen Einfluß, wie ein zugesetzter Katalysator;

2. in solche, bei denen das Licht den chemischen Kräften entgegenwirkt. Die strahlende Energie wird in chemische Energie umgewandelt und kann in Form von Wärme oder irgendeiner anderen Energieform aus dem System wieder gewonnen werden. Es sind dies die für die Erkenntnis der Theorie der photochemischen Prozesse ungleich wichtigeren umkehrbaren photochemischen Reaktionen.²⁾

Beispiele der ersten Gruppe sind in großer Anzahl bekannt. Es sei nur an die bei dem Ausbleichen der sogenannten unechten Farbstoffe sich abspielenden Reaktionen, an die Chlorierungen der organischen Stoffe im Sonnenlicht³⁾, an die Zersetzung des Chlorwassers im Licht⁴⁾ und an die beiden klassischen Gasreaktionen, die Bildung von Salzsäure aus Chlorknallgas⁵⁾ und von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor⁶⁾ bei der Bestrahlung erinnert.

1) H. v. Helmholtz, Erhaltung der Kraft p. 25. 1847.

2) R. Luther u. F. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, p. 298. 1905. Vgl. dort auch die Literaturangabe.

3) R. Luther u. E. Goldberg, Ztschr. f. phys. Chem. **56**, p. 43. 1906.

4) Wittwer, Pogg. Ann. **94**, p. 598. 1855.

5) R. Bunsen und H. E. Roscoe, Pogg. Ann. **100**, p. 43. 1857; Klassiker der exakt. Wissensch. Nr. 34 u. 38. Leipzig 1892.

6) Davy, Phil. Trans. p. 144. 1812; M. Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, p. 257. 1903; G. Dyson u. A. Harden, Trans. Chem. Soc. **83**, p. 201. 1903.

Den wichtigsten Fall der zweiten Gruppe stellt unzweifelhaft die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Blättern der Pflanzen im Lichte dar. Näher untersucht wurden u. a. die Spaltung des Chlorsilbers in Silbersubchlorid und Chlor¹⁾, in chemisch homogenen Systemen die Polymerisation des Anthracens zu Dianthracen²⁾, und die Gasreaktionen: Sauerstoff: Ozon, Zersetzung des Ammoniaks, des Stickoxyds, Stickoxyduls³⁾ und des Schwefeltrioxyds.⁴⁾ Die zuletzt genannten Gasreaktionen werden, den Absorptionsgebieten der verschwindenden Stoffe entsprechend, nur durch das äußerste ultraviolette Licht hervorgerufen, während die erste durch sichtbares Licht und die zweite durch diejenigen ultravioletten Strahlen bewirkt wird, die noch von gewöhnlichem Glase durchgelassen werden.

Die Gase, welche unter Aufnahme von Energie entstanden sind: Ozon, $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, welche den bei gewöhnlicher Temperatur instabilen Teil der Systeme darstellen, zeigen nun auch die Eigenschaften der ersten Gruppe, unter dem Einfluß bestimmter ultravioletter Strahlensorten, die von ihnen absorbiert werden, in die stabilen Gase O_2 und SO_3 überzugehen.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, wie sich die Reaktionen der ersten Gruppe beim Gleichgewicht verhielten. Die Tatsache nämlich, daß sie in großer Entfernung vom Gleichgewicht in der Richtung nach demselben mit einer durch die Bestrahlung veränderlichen Geschwindigkeit verliefen, konnte ihren Grund in einer mehr oder weniger starken katalytischen Beeinflussung durch das Licht oder in einer Veränderung des Potentials haben. Es soll dies an dem Beispiel der Salzsäurebildung ganz kurz ausgeführt werden: Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion, die Zunahme der Salzsäurekonzentration pro Zeiteinheit, durch die Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = k_1 (\text{H}_2)(\text{Cl}_2) - k_2 (\text{HCl})^2$$

ausgedrückt wird, so kann sich die Geschwindigkeit der stets nur gemessenen ersten Teilreaktion mit dem Geschwindigkeits-

1) R. Luther, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**, p. 140. 1893.

2) R. Luther u. F. Weigert, l. c. und *Zeitschr. f. phys. Chem.* **53**, p. 385. 1906.

3) E. Regener, *Ann. d. Phys.* **20**, p. 1033. 1906.

4) A. Coehn, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **13**, p. 545. 1907.

faktor k_1 dadurch verändern, daß k_1 und k_2 in gleicher Weise von der Bestrahlung beeinflußt werden, oder daß es in verschiedener Weise geschieht. Im ersteren Falle würde der Quotient dieser beiden Faktoren $K = k_1/k_2$, die Gleichgewichtskonstante, unverändert bleiben, die Wirkung wäre eine katalytische, im letzteren Fall würde sie sich ändern. Es entspricht dies einer Veränderung des Potentials, und da es nicht wahrscheinlich ist, daß sich die thermischen Daten und die „chemischen Konstanten“¹⁾ der einzelnen Reaktionsteilnehmer im Licht ändern, so würde dies einschließen, daß die Reaktion im bestrahlten System mit einer anderen Wärmetönung verläuft, als im Dunkeln. Nur eine Untersuchung des *Gleichgewichtes* einer solchen Reaktion im Licht konnte hierüber Klarheit schaffen. Bis jetzt lagen noch keine Versuche in dieser Richtung vor.

Der ursprüngliche Plan, die hier als Beispiel erwähnte Salzsäuredissoziation im Lichte zu studieren, mußte aus technischen Gründen aufgegeben werden, da bei den hohen Temperaturen, ca. 1600°, bei welchen die Dissoziation erst einen merkbaren Betrag erreicht, die Einführung von Strahlung in die Platingefäße sehr schwierig erschien. Dieselbe mußte stärker sein, als die der Temperatur entsprechende schwarze Strahlung, welche bei der thermodynamischen Ableitung der Beziehung zwischen Temperatur und Gleichgewicht schon inbegriffen ist.

Brauchbarer erwies sich aber die andere photochemische Gasreaktion: $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$. Durch Versuche, welche im Physikalisch-Chemischen Institute der Universität Berlin von Dunant gemeinschaftlich mit Bodenstein ausgeführt waren und welche demnächst veröffentlicht werden, war festgestellt worden, daß die Dissoziation des Kohlenoxychlorids bei 500° ungefähr 67 Proz. betrug. Falls das Gleichgewicht durch die Bestrahlung verschoben wird, mußte der Effekt in diesem Gebiet mit empfindlichen Methoden nachzuweisen sein. Es wurde erwartet, daß die Dissoziation des Phosgens, welches als farbloser Körper nur sehr wenig Licht absorbiert, durch die Bestrahlung

1) W. Nernst, Nachrichten der Ges. der Wissensch. zu Göttingen. Math. phys. Klasse 1906, Hett I; vgl. ferner W. Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl. p. 705.

zurückgedrängt wurde. Wildermann entwickelte die Formeln für eine solche Verschiebung aus reinen Geschwindigkeitsmessungen bei tiefer Temperatur, ohne einen einzigen Versuch in der Nähe des Gleichgewichtes auszuführen.¹⁾ Es soll schon das Resultat der Untersuchung vorweggenommen werden, daß eine Verschiebung des Gleichgewichtes durch Licht *nicht* stattfindet.

Da die Versuche bei einer Temperatur von 450—500° stattfinden mußten, so war es nötig, einen Ofen zu konstruieren, in dem das Gasgemisch bei konstanter Temperatur bestrahlt werden konnte. Die Temperaturen waren zu hoch, um irgendwelche durchsichtigen Heizflüssigkeiten oder Dämpfe zu verwenden. Es war daher nur die elektrische Heizung möglich. Der Ofen sei hier beschrieben, weil es mit demselben ermöglicht wird, photochemische Reaktionen bei beliebig hohen Temperaturen zu untersuchen.

Der eigentliche Heizkörper, Fig. 1, bestand aus einem käfigartigen Gestell aus Porzellan, welches man sich zweckmäßig aus zwei Filterplatten von ca. 7 cm Durchmesser herstellt, welche in der Mitte ein Loch von 2—3 cm haben. Die beiden Platten werden durch fünf starke Nickeldrähte, welche durch die Löcher der äußeren Lochreihe gesteckt sind, verbunden. Über die Drähte sind 20 cm lange, nicht zu dünnwandige Porzellanröhren gezogen, welche feucht mit einer Schicht von Asbestpapier überzogen wurden. Man erhält so ein fünfseitiges Prisma, von dem vier Seiten mit dünnem Asbestpapier bedeckt wurden, während die fünfte frei blieb. Alsdann wurde das Gestell mit reinem Nickeldraht in Windungen von 5 mm Abstand umwickelt, wie er für Widerstandsöfen allgemein im Gebrauch ist. Für höhere Temperaturen muß der Nickeldraht durch Platindraht ersetzt werden. Die Enden des Heizdrahtes werden mit dickeren Drahtstücken verbunden und gut isoliert herausgeführt.

Fig. 1.

1) M. Wildermann, l. c. Auch in einer neueren Untersuchung (Zeitschr. f. physik. Chem. 59. p. 553, 703; 60. p. 70. 1907) liefert Wildermann keinen experimentellen Beweis für die Anwendbarkeit seiner theoretisch abgeleiteten Gleichgewichtsformeln auf die im homogenen System stattfindende Phosgenreaktion.

Die vier bedeckten Seiten des Prismas werden auf der Außenseite gleichfalls mit Asbest bekleidet, die fünfte bleibt zur Bestrahlung des Innenraumes frei. Die dünnen Drähte werfen keinen merklichen Schatten. Mit entsprechend ausgeschnittenen Stücken von starker Asbestpappe wird der Heizkörper in einen Aluminiumzylinder eingesetzt, der einen 3 cm breiten Schlitz hat. Der Zylinder ist seinerseits mit Asbestringen in ein weites Becherglas aus Jenaer Geräteglas, dessen Boden abgesprengt ist, eingesetzt. Die Enden des Heizkörpers, der 5 cm kürzer ist als das Glas, werden durch ringförmige Hohlkörper aus Asbest gehalten, die mit kleinen Stücken aus demselben Material ausgefüllt sind. Das Glas, welches außen und

Fig. 2. Stellt die Anordnung im Durchschnitt dar.

innen bis auf die Bestrahlungsseiten mit Asbestpapier überzogen ist, ist in einem Kasten aus starker Asbestpappe eingebaut, welcher ein mit einer Glas- oder Glimmerplatte verschlossenes Fenster hat. Für die hier beschriebenen Versuche genügte die Verwendung von gewöhnlichem Glas. Für andere photochemische Reaktionen wird Uviolglas oder Quarz vorzuziehen sein.

Die Wärmeisolierung des Ofens geschieht nur durch Luft, er arbeitet daher nicht so ökonomisch wie die gewöhnlichen Widerstandsöfen mit Magnesiawärmeschutz, jedoch konnte mit einem Stromverbrauch von 40 Volt und 5 Amp. stundenlang eine Temperatur von ca. 500° konstant erhalten werden. Ein Vorteil seiner kleinen Wärmekapazität ist sein schnelles Anwärmen und Abkühlen, ein Nachteil die starke Veränderung der Temperatur bei geringen Stromschwankungen. Nachdem sich automatische Temperaturregulatoren als zu träge erwiesen hatten, wurde der Strom durch feines Regulieren eines Vorschaltwiderstandes mit der Hand und Beobachten eines

empfindlichen Voltmeters, welches die Spannung an den Enden des Ofendrahtes anzeigte, in völlig ausreichender Weise konstant gehalten.

Die Versuche wurden nach der statischen Methode ausgeführt und zwar so, daß in einem mit einem Manometer verbundenen Gefäß aus der Veränderung des Druckes der Fortgang der Dissoziation bestimmt wurde. Da Kohlenoxyd und Chlor bei hohen Temperaturen Quarz und einige Glassorten angreifen, so waren nur wenige Gläser für die Versuche brauchbar. Die Einwirkung, die beim Quarz in einer oberflächlichen Tridymitbildung, bei den Gläsern in einer leichten Anätzung besteht¹⁾, stört gewöhnliche chemische Reaktionen nur wenig, photochemische werden aber durch die Trübung der Gefäßwände unausführbar. Brauchbar erwiesen sich Thüringer Thermometerglas, welches allerdings nicht sehr hoch erhitzt werden darf, und vor allem das Jenaer Borosilikatglas 59 III, das sich ja in so vieler Hinsicht als ein außerordentlich brauchbares Material erwiesen hat. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 schematisch wiedergegeben. Die Bestrahlungsgefäße A

Fig. 3.

waren 2 cm weite Röhren, in die ein 5 mm weites Rohr zur Aufnahme eines Eisen-Konstantan-Thermoelement *T* eingeschmolzen war und die in eine enge Kapillare endigten, welche einen Schliff trug, um die Verbindung mit den übrigen Teilen des Apparates zu vermitteln. Ein Glasmanometer *M* nach Ladenburg war zur Druckmessung angeschmolzen.

1) Bei hohen Temperaturen entstehen Siliciumchloride, deren Bildung besonders bei Gegenwart des reduzierenden Kohlenoxyds begünstigt wird.

Gummiverbindungen waren vollständig vermieden. Als Lichtquellen wurden elektrische Bogenlampen und Quecksilberdampflampen aus gewöhnlichem, Uviol- und Quarzglas verwendet. Zwischen Lampe und Ofen war eine wasserdurchflossene planparallele Küvette von 5 cm Dicke eingeschaltet, welche sich als ein ausreichender Wärmeschutz erwies. Die Abblendung des Lichtes mußte zwischen Lampe und Küvette geschehen, da jede Änderung der Strahlungsverhältnisse in der Nähe des Ofens bei seiner kleinen Wärmekapazität sich sofort in deutlichen Temperaturänderungen in dem Beobachtungsgefäß geltend machte.

Die Füllung des Gefäßes geschah so, daß es zunächst mit der Wasserpumpe unter Zwischenschaltung von Phosphorpentoxydgefäßen möglichst evakuiert und dann aus dem Vorratsgefäß *B* mit Phosgen gefüllt wurde. Dasselbe wurde fünf- bis sechsmal wiederholt und alsdann das Phosgen bis auf einen Druck von ca. 200 mm ausgepumpt. Der Druck war dann bei der hohen Versuchstemperatur ca. 1 Atmosphäre. Bis 450° verhielt sich das Gas in dem Gefäß wie ein gewöhnliches, nicht dissoziierendes Gas. Bei dieser Temperatur begann es zu dissoziieren, wobei der Druck schnell seinen Endwert erreichte.¹⁾ Wenn sich bei konstantem Heizstrom der Druck nicht mehr änderte, wurde das Gefäß bestrahlt. Bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln konnte hierbei keine Änderung des Druckes beobachtet werden.

Da mit dem Ladenburgschen Manometer, besonders infolge von Störungen durch Erschütterungen, die Ablesung nicht genauer, als auf 1 mm Hg ausgeführt werden konnte, wurde die Beobachtung durch die Angaben eines Schwefelsäurefadens *I* in einer engen Kapillare verfeinert. Der Faden war in der in der Fig. 3 angegebenen Weise mit dem Bestrahlungsgefäß verbunden. Das letztere kommunizierte durch ein Hahnrohr *C* und durch die Kapillare mit einem Glaskolben *V* von 0,5 l Inhalt, welcher sich in einem großen Wasserbad befand. Bei geöffnetem Hahn *C* wurde das ganze System mit Phosgen gefüllt und dann das Bestrahlungsgefäß auf die Tem-

1) Wie auch gleichzeitig von Dunant nachgewiesen wurde, scheint sich bei der Reaktion ein Autokatalysator, sehr wahrscheinlich das Chlor, zu bilden.

peratur von 480° gebracht. Wenn das Gleichgewicht erreicht war, was man durch momentanes Schließen des Verbindungshahnes kontrollieren konnte — der Index mußte dann stehen bleiben —, wurde bei geschlossenem Hahn bestrahlt. Es konnte dann bei peinlichster Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln keine Verschiebung des Schwefelsäurefadens beobachtet werden. Da das Volumen des Beobachtungsgefäßes 30 ccm betrug und da 1 cm der Kapillare 0,03 ccm entsprach, so hätte eine noch gut zu beobachtende Verschiebung des Fadens um 1 mm einer Volumveränderung um 0,0001 entsprochen. Da der Druck in dem gegen das Bestrahlungsgefäß großen Kolben V konstant ca. 1 Atmosphäre war, so hätte jene Volumdifferenz eine Druckveränderung von ca. 0,08 mm Hg ausgemacht. Gleichzeitig ergab sich das Resultat, daß die Temperatur des Ofens während der Zeit der Beobachtung auf weniger als $0,075^{\circ}$ konstant gewesen war. Falls also tatsächlich eine Gleichgewichtsverschiebung durch die Bestrahlung stattgefunden hat, so muß sie weniger als 0,01 Proz. betragen haben. Dasselbe wurde bei 480 , 500 und 510° gefunden, wo die Dissoziation nach Dunant 60, 67 und 70 Proz. beträgt.

Trotz dieses negativen Resultates wäre es dennoch möglich, daß das Potential der Reaktion durch das Licht verändert wird, wie aus folgenden Überlegungen hervorgeht. Es ist eine charakteristische Eigenschaft der photochemischen Reaktionen, daß ihr Temperaturkoeffizient ein kleiner ist. Reine chemische Reaktionen haben dagegen einen hohen Temperaturkoeffizienten. Der erstere ist 1—1,4 und der zweite 2—3 für eine Temperatursteigerung von 10° . Es geht hieraus hervor, worauf auch Plotnikow¹⁾ hingewiesen hat, daß eine Reaktion, die im Dunkeln mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft und gleichzeitig durch das Licht beschleunigt wird, bei höheren Temperaturen einen immer kleiner werdenden Einfluß des Lichtes erkennen läßt, als bei niederen. Zuletzt verschwindet der Lichteinfluß vollständig. Wenn wir uns in diesem Gebiete bei unseren Versuchen schon befinden, so ist es allerdings unmöglich, eine Verschiebung des Gleichgewichtes experimentell auf die obige Weise nachzuweisen.

1) J. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. p. 214. 1907.

Es war daher die Untersuchung nötig, ob bei den hohen Temperaturen in der Nähe des Gleichgewichtes überhaupt noch eine Beschleunigung der Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen nachzuweisen war. In dem bisher benutzten Apparat war dies nicht gut möglich, da die Dissoziation, wenn sie einmal eingeleitet war, so schnell verlief, daß keine exakten Geschwindigkeitsmessungen bei den starken Nachwirkungen des Glasmanometers durchgeführt werden konnten. Die weiteren Versuche wurden daher in einem Differentialapparat ausgeführt (Fig. 4).

Der oben beschriebene Ofen wurde in der Mitte durch eine Asbestscheidewand, welche genau für die Dicke der Wand des Becherglases ausgeschnitten war, in zwei Teile geteilt, von denen ein jeder ein kleineres Bestrahlungsgefäß mit eingeschmolzenem Rohr für das Thermoelement enthielt (in der Figur fortgelassen). Die Gefäße hatten 13,5 und 14 ccm Inhalt. Die Verschiedenheit konnte durch wechselseitiges Bestrahlen eliminiert werden. Beide waren durch Schliffe mit einem Kapillarsystem verbunden, welches aus der Figur zu ersehen ist. Beide Gefäße konnten gemeinsam durch den Dreiweghahn mit der Pumpe verbunden, evakuiert und gefüllt werden. War der Hahn geschlossen, so kommunizierten sie durch das mit dem Schwefelsäureindex gefüllten kapillare Verbindungsrohr. Da beide gegeneinandergeschalteten Gefäße nur ein kleines Volumen hatten, so war die Empfindlichkeit dieser Methode ab-

Fig. 4.

solut viel geringer als die zuletzt besprochene. Sie zeigte aber alle typischen Vorteile der Differentialmethoden und eine große Unabhängigkeit von kleinen Temperaturschwankungen, da diese in demselben Ofen beide Gefäße in gleicher Weise beeinflussen. Die mittlere Scheidewand des Ofens wurde vor demselben durch ein Aluminiumblech bis zur Wasserküvette fortgesetzt und ebenso die letztere selbst geteilt. Die Bestrahlung geschah durch eine Heraeussche Hochspannungsquecksilber-

dampflampe, welche bei 180 Volt eine Lichtstärke von 3000 Kerzen haben soll. Für die leihweise Überlassung dieser Lampe spreche ich Hrn. Prof. Rubens meinen Dank aus. Die Ablendung der einen Hälfte der Anordnung geschah in der vorher erwähnten Weise zwischen Lampe und Wasserküvette.

Die Versuche wurden so angestellt, daß der Ofen zunächst auf eine Temperatur von 450° erwärmt wurde, bis Druckkonstanz eingetreten war. Dann wurde der Strom verstärkt, wie es die zu erreichende Temperatur verlangte. Während sich nun das Phosgengas erwärmte und dabei dissoziierte, wurden die beiden Bestrahlungsgefäße abwechselnd bestrahlt und verdunkelt. Die Wanderung des Index deutete dann an, daß stets in dem bestrahlten Gefäß die Dissoziation schneller vor sich ging, als in dem verdunkelten. Je mehr sich das Gasgemisch dem Gleichgewicht näherte, um so kleiner wurden die Änderungen und verschwanden zuletzt völlig. Ein Einfluß der Erwärmung durch die Strahlung, welcher dieselbe Erscheinung hervorrufen mußte, ist nicht vorhanden. Beim Abkühlen wurde beobachtet, daß die Vereinigung der Gase in dem bestrahlten Gefäß schneller vor sich ging, als in dem dunkeln.

Die Versuche sind bis jetzt mehr qualitativer Natur, sind aber, wie aus den folgenden Betrachtungen hervorgeht, zur

Fig. 5.

Fig. 6.

Erklärung der Erscheinungen ausreichend. In den folgenden Figuren sind die am Schwefelsäureindex beobachteten Verschiebungen graphisch aufgetragen. Die gebrochene Linie in den Figg. 5 und 6 bedeutet die Verschiebung des Index mit veränderlicher Temperatur, und zwar ist das eine Gefäß auf der rechten Seite, das andere auf der linken Seite der Figur

gedacht. Während der Ofen sich langsam erwärmte (durch einen aufwärts gerichteten Pfeil angedeutet; Fig. 5) oder abkühlte (Pfeil nach abwärts gerichtet; Fig. 6), d. h. während

Versuche bei konstanten Bestrahlungsverhältnissen.
Fig. 7.

das Gasgemisch dissoziierte oder sich vereinigte, wurden die Gefäße in verschiedener Weise bestrahlt oder verdunkelt. Die Temperaturen, welche während des Verlaufes am Thermo-

element abgelesen wurden, sind auf der Ordinate aufgetragen, auf der Abszissenachse bedeutet 0,1 Teilstrich eine Verschiebung des Index um 1 mm pro Minute. Die schraffierten Felder rechts und links von der gebrochenen Linie bedeuten, welches der Bestrahlungsgefäße zwischen zwei bestimmten Temperaturen verdunkelt war. Wenn z. B. bei der *Dissoziation* das rechte Gefäß bestrahlt wurde, nahm in demselben der Druck schneller zu als in dem verdunkelten, der Index wanderte nach links; wenn bei der *Vereinigung* dasselbe Gefäß belichtet wurde, nahm der Druck schneller ab, der Index wanderte also nach rechts. Dieselben Bestrahlungsverhältnisse wurden für gewöhnlich 2 Min. konstant belassen. Aus den Figuren ersieht man außer den schon erwähnten Erscheinungen, daß bei der *Dissoziation* das linke Gefäß stets etwas wirksamer ist als das rechte. Es hat dies wahrscheinlich seinen Grund darin, daß das erstere ein um $\frac{1}{2}$ ccm größeres Volumen hatte, als das letztere, und außerdem aus einem älteren, schon viel gebrauchten Gefäß hergestellt war, während das rechte neu war, so daß auch die katalytischen Eigenschaften im Dunkeln stärkere waren. Wenn man den Versuch derartig anstellte, daß während der Erwärmung oder Abkühlung die Bestrahlungsverhältnisse die gleichen blieben, so konnten die in der Fig. 7 wiedergegebenen Erscheinungen beobachtet werden. Falls bei der *Dissoziation* das rechte Gefäß andauernd bestrahlt wurde, wanderte der Index zunächst nach links, erreichte dort einen äußersten Punkt und kehrte dann allmählich wieder nach der Mitte zurück. Wenn das Gleichgewicht nicht verschoben wird, deutet dies an, daß das Gasmisch in dem belichteten Gefäß demselben schneller zustrebt. Wenn der Druck in diesem schon konstant geworden ist, dehnt sich das Gasmisch in dem verdunkelten Gefäß noch weiter aus und treibt den Schwefelsäurefaden wieder nach rechts. Bei der umgekehrten Bestrahlung findet das Entgegengesetzte statt.¹⁾ Bei der *Vereinigung* im Lichte verläuft die Erscheinung in dem hier nur zur Beobachtung gelangenden Anfangsstadium so, daß stets

1) Man kann dieses Zurückgehen im Sinne von Trautz (Zeitschr. f. wissensch. Phot. 4. p. 351. 1906) vielleicht rein äußerlich eine photochemische Verzögerung nennen. Dieselbe verschwindet natürlich, wenn man von gleichen Gaszusammensetzungen in beiden Gefäßen ausgeht.

der Index sich nach der bestrahlten Seite zu bewegt. Die Erscheinung verlief im Sonnenlicht in genau derselbe Weise. Eine Erwärmung des Gefäßes war bei der verwendeten Anordnung, bei der das Sonnenlicht an einem Wintertage durch mehrere Spiegel in den Beobachtungsraum hineinreflektiert wurde, ausgeschlossen.

Wenn wir das experimentelle Ergebnis der vorliegenden Untersuchung zusammenfassen, so geht daraus hervor, daß auch bei den hohen Temperaturen von ca. 500°, bei denen das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion

untersucht wurde, ein sehr merkbarer beschleunigender Einfluß des Lichtes auf *beide* Einzelreaktionen, sowohl die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen, als auch die Dissoziation desselben, selbst mit einem ziemlich unempfindlichen Differentialapparat beobachtet werden konnte. Daß das Gleichgewicht selbst nicht verschoben wurde, wurde bei drei verschiedenen Temperaturen mit einer sehr empfindlichen Anordnung zur Messung des Dissoziationsdruckes nachgewiesen.

Es geht also hieraus hervor, daß das Licht auf die Phosgenreaktion rein katalytisch wirkt, und daß das Potential nicht verändert wird. Der Versuch einer Erklärung für diese Erscheinung, sowie einige Folgerungen, welche sich daraus ergeben, sollen in einer folgenden Mitteilung wiedergegeben werden.

(Eingegangen 31. Juli 1907.)