

$C_{19}H_{19}N_3O$. Ber. C 80.28, H 4.22, N 9.80.

Gef. » 79.47, » 4.43, » 9.41.

Im Gegensatz zum Michlerschen Keton gibt die Base mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung nur einen intensiv gelb gefärbten kristallinischen Niederschlag, keinen blauen oder roten Farbstoff.

Das Oxim der Ketonbase entsteht bei mehrstündigem Erhitzen der alkoholischen Lösung derselben mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat. Schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen, Schmp. 245° aus Alkohol.

0.1728 g Subst.: 20.8 ccm N (17° , 743 mm).

$C_{19}H_{19}N_3O$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.66.

Beim Erhitzen des Ketons mit konzentrierter Kalilauge in einer kleinen Retorte geht in das Destillat ein stark nach Isochinolin riechendes farbloses Öl über. Dasselbe gab in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung lange gelbe Nadeln, Schmp. 222° (Schmelzpunkt des Isochinolin-Pikrats $220-223^\circ$). Der Rückstand in der Retorte wurde aufgenommen mit Wasser, filtriert, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Kupferacetat versetzt. Der grüne Niederschlag gab nach Behandeln mit Schwefelwasserstoff usw. eine Krystallmasse, die mit Calciumcarbonat geglüht ein basisches Öl mit starkem Chinolingeruch gab. Wahrscheinlich liegt Chinaldinsäure vor.

12. Alfred Coehn und Hans Becker:

Studien über photochemische Gleichgewichte. III.¹⁾ Das Lichtgleichgewicht des Phosgens.

(Eingegangen am 3. Januar 1910; mitget. i. d. Sitzung v. Hrn. I. Koppel.)

Für die Ausgestaltung einer Theorie photochemischer Vorgänge wurde als erforderlich erkannt, die bisher nur spärliche Kenntnis solcher Vorgänge zu vermehren, bei welchen das Licht nicht als Katalysator, sondern als Energiequelle wirkt. Es hatte bisher den Anschein, als ob photochemische Wirkungen »erster Art«²⁾ überwiegen, bei welchen durch Licht lediglich der Ablauf der Reaktion bis zum gewöhnlichen Dunkelgleichgewicht beschleunigt wird, und als ob sich

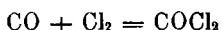
¹⁾ I. Mitteilung: A. Coehn und H. Becker, Schwefeltrioxyd; Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 549 [1907]; Ztschr. f. physikal. Chem. **70**, 88 [1910]. — II. Mitteilung: A. Coehn und A. Wassiljewa, Chlorwasserstoff: Diese Berichte **42**, 3183 [1909].

²⁾ Helmholtz, Erhaltung der Kraft, S. 25 [1847]. E. Warburg, Verhandlgn. d. Deutsch. Physikal. Ges. **9**, 753 [1907]:

nur in geringer Zahl photochemische Wirkungen »zweiter Art« auffinden ließen, bei welchen im Licht eine Verschiebung des Gleichgewichts eintritt.

Das nähere Studium von Lichtreaktionen in homogenen gasförmigen Systemen scheint nun aber im Gegenteil dahin zu führen, daß bei Verwendung von Licht geeigneter Wellenlänge an allen derartigen Reaktionen, welche überhaupt durch Licht beeinflusst werden, sich Gleichgewichtsverschiebungen nachweisen lassen.

Nachdem dies am Chlorwasserstoff — dem bisher als Typus einer Reaktion erster Art geltenden Falle — geschehen war¹⁾, konnte es nicht zweifelhaft sein, daß die völlig analoge, von Davy entdeckte und seitdem in ihrem Verlaufe öfter untersuchte Phosgen-Reaktion



sich ebenso verhalten würde.

Die Frage, ob das Licht auf diese Reaktion nur eine beschleunigende Wirkung ausübt oder den Gleichgewichtszustand zu ändern vermag, ist unlängst von F. Weigert behandelt worden²⁾. Weigert bringt das Phosgen auf eine so hohe Temperatur — ca. 500° —, daß das Gas durch Wärme bereits erheblich zerfallen ist und untersucht, ob der Zerfall bei Bestrahlung sich ändert. Er erwartet dabei, daß »die Dissoziation des Phosgens, welches als farbloser Körper nur sehr wenig Licht absorbiert, durch die Bestrahlung zurückgedrängt würde«. Weigert findet aber, daß das Licht den Gleichgewichtszustand unverändert läßt, und daß also die Wirkung auf das Phosgen rein katalytisch ist, indem die Einstellung des für Hell und Dunkel identischen Gleichgewichtes — und zwar von beiden Seiten her — beschleunigt wird.

Die interessanten Beobachtungen von Weigert sind zweifellos richtig, aber die von ihm verwendeten Mittel sind nicht geeignet, die aufgeworfene Frage zu beantworten. Weigert benutzt zwar eine Quarzlampe, blendet aber die auch in diesem Falle als Energiequelle allein in Betracht kommenden ultravioletten Strahlen dadurch ab, daß er das zu untersuchende Gas in ein Glasgefäß einschließt. Er ist dazu gezwungen, weil Quarz und auch Uviolglas bei der angewendeten Temperatur durch Kohlenoxyd und Chlor angegriffen werden.

Nun ist aber die hohe Temperatur überhaupt nicht erforderlich. Denn nachdem sich herausgestellt hat, daß der durch Wärme erst bei 1600° sich merklich zersetzende Chlorwasserstoff³⁾ durch Licht schon bei Zimmertemperatur deutlich meßbar in seine Bestandteile zerlegt

¹⁾ Coehn und Wassiljewa, l. c.

²⁾ F. Weigert, Ann. d. Phys. und Chem. [4] 24, 55 [1907].

³⁾ W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. 15, 687 [1909].

wird, erscheint es sehr wahrscheinlich, daß Phosgen, welches durch Wärme bereits bei 500° zu 67% zersetzt ist¹⁾, durch Licht bei Zimmertemperatur weit stärker als Chlorwasserstoff zerlegt wird.

Die Versuche wurden in folgender Anordnung ausgeführt. Das Phosgengas wurde einer von Kahlbaum bezogenen gläsernen, flüssiges Phosgen enthaltenden Bombe entnommen. Die Strömungsgeschwindigkeit ließ sich wie bei Bodenstein und Dunant dadurch regulieren und konstant erhalten, daß das Phosgen bei verschiedenen — während des Versuches konstanten — Temperaturen durch eine sehr enge Capillare absieden mußte. Aus der Capillare gelangte es in ein mit Porzellankitt angesetztes Quarzrohr von 20 cm Länge und 0.5 cm Weite, an welches in derselben Weise eine etwas weitere Glascapillare zum Entweichen des Gases angekittet war. Dem Quarzrohr parallel im Abstand von ca. 2 cm lag das Leuchtrohr einer Quecksilber-Quarzlampe. Wie bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff war die Austrittscapillare geschwärzt, um das Gas nach der Belichtung möglichst zu verdunkeln und so den Rückgang einer eventuell eingetretenen Dissoziation im schwächeren Licht zu verhindern.

In Wasser eingeleitet, zerfällt Phosgen: $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$. Man ist also sicher, daß keine Luft mehr, sondern nur noch COCl_2 das Quarzrohr passiert, wenn sich über einer mit Kalilauge erfüllten Vorlage kein Gas mehr ansammelt. Wird dann die Lampe gezündet, so tritt wieder Gas auf, das sich als Kohlenoxyd erweist. Legt man statt der Kalilauge eine angesäuerte Jodkaliumlösung vor, so bleibt diese beim Durchleiten des Gases ohne Licht ungefärbt. Wird die Lampe eingeschaltet, so zeigt die — vor dem Licht der Lampe gut geschützte — Lösung bald Jodabscheidung. Die Entstehung von Kohlenoxyd und Chlor im Licht aus Kohlenoxydchlorid ist damit erwiesen.

Die Bestimmung des Gleichgewichts für verschiedene Lichtstärken ist bei dieser Reaktion in besonders einfacher Weise manometrisch ausführbar. Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung werden an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden.

Um aber auch hier schon einen Anhalt für den Grad der Zersetzung zu geben, sei ein mit der geschilderten Anordnung leicht ausführbarer Versuch beschrieben.

Nachdem alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, wird — bei konstant gehaltener Temperatur des Heizbades — das Gas in Wasser eingeleitet und die während einer bestimmten Zeit sich ansammelnde

¹⁾ M. Bodenstein und G. Dunant, Ztschr. f. physikal. Chem. 61, 437 [1908].

Menge Kohlensäure gemessen. Nach Einschalten der Lampe besteht ein Teil des Gases aus Kohlenoxyd; das in der Zeiteinheit aufgefangene Gasvolumen aber bleibt dasselbe. Wird jetzt das Gas statt über Wasser über Kalilauge aufgefangen, so sammelt sich im Eudiometer nur noch Kohlenoxyd, das durch Explosion mit Luft vollständig verschwinden muß. Wurde z. B. die Temperatur des Heizbades so reguliert, daß in der Minute 1 ccm Phosgengas das Quarzrohr passierte und entsprechend Kohlensäure über Wasser sich ansammelte, so bedurfte es nach Ersatz des Wassers durch Kalilauge zum Auffangen von 1 ccm Kohlenoxyd in mehreren Versuchen der Zeit von 25–30 Minuten. Die Zersetzung betrug also 3.3–4%.

Daß der Effekt wesentlich durch sehr kurzwellige ultraviolette Strahlen bedingt ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß er in Röhren aus Uviolglas, welches nur die Wellenlänge oberhalb $265\text{ }\mu\mu$ durchläßt¹⁾, nur sehr gering ist. Es wurden hier bei derselben Strömungsgeschwindigkeit des Phosgens wie oben während 25 Minuten in mehreren Versuchen 0.117–0.125 ccm Kohlenoxyd erhalten; das entspricht einer Zersetzung von 0.46–0.5%.

In gewöhnlichem Glase tritt keine Zersetzung ein.

Den bisher behandelten drei Fällen $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$, $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ gemeinsam ist die Eigenschaft, daß eine Arbeitsleistung des Lichtes, also eine Verschiebung des Dunkelgleichgewichts, nur im Ultraviolett sich vollzieht. Während aber auf das erste System Licht größerer Wellenlänge überhaupt keine Wirkung ausübt, findet das bei den beiden anderen bekanntlich in erheblichem Maße statt. Diese Wirkung des sichtbaren Lichts aber ist lediglich eine katalytische: das damit erreichte Gleichgewicht ist identisch mit dem gewöhnlichen Dunkelgleichgewicht. Und zwar findet, dem Wesen der katalytischen Wirkung entsprechend, die Beschleunigung von beiden Seiten her statt, wie mit Deutlichkeit auch aus den Messungen von Weigert am Phosgen hervorgeht. Als Energiequelle kommt bei den betrachteten Systemen lediglich das Ultraviolett in Betracht; nur für das Ultraviolett besteht hier ein Lichtgleichgewicht.

Aus den weiteren in Angriff genommenen Untersuchungen über Gleichgewichtsverschiebungen durch Licht in homogenen gasförmigen Systemen mag vorwegnehmend die Tatsache mitgeteilt werden, daß Wasserdampf durch ultraviolettes Licht eine erhebliche Zerlegung in seine Bestandteile erfährt.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie, Dezember 1909.

¹⁾ Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 13, 549 [1907].