

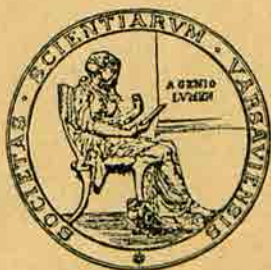
Kazimierz Kling.

O rozkładzie
i syntezie fosgenu pod wpływem cichych
wyładowań elektrycznych.

ODBITKA ZE SPRAWOZDAŃ Z POSIEDZEŃ TOWARZYSTWA NAUKOWEGO
WARSZAWSKIEGO. WYDZIAŁ NAUK MATEMATYCZNYCH I PRZYRODNICZYCH.
POSIEDZENIE Z DNIA 4 GRUDNIA 1913 R. ROK VI, ZESZYT 9.

Ueber die Zersetzung und Synthese des Phosgens unter dem Einflusse der
stillen elektrischen Entladungen.

Separat-Abdruck aus den Sitzungsberichten der Warschauer Gesellschaft
der Wissenschaften 1913. VI Bd. Lieferung 9.



WARSZAWA.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska № 3/5.

1913.

661.992:537.52

Kazimierz Kling

O rozkładzie
i syntezie fosgenu pod wpływem cichych
wyładowań elektrycznych.

ODBITKA ZE SPRAWOZDAŃ Z POSIEDZEŃ TOWARZYSTWA NAUKOWEGO
WARSZAWSKIEGO. WYDZIAŁ NAUK MATEMATYCZNYCH I PRZYRODNICZYCH.
POSIEDZENIE Z DNIA 4 GRUDNIA 1913 R. ROK VI, ZESZYT 9.

Ueber die Zersetzung und Synthese des Phosgens unter dem Einflusse der
stillen elektrischen Entladungen.

Separat-Abdruck aus den Sitzungsberichten der Warschauer Gesellschaft
der Wissenschaften. 1913. VI Bd. Lieferung 9.



WARSZAWA.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska № 3/5.

1913.

E7



nr 497

BG03P / 319-32

Kazimierz Kling:

O rozkładzie i syntezie fosgenu pod wpływem cichych
wyładowań elektrycznych.

Komunikat zgłoszony dn. 9 Kwietnia 1913 r.

Przedstawił Z. Weyberg.

Kwestya analogii działania fotochemicznego i działania cichych wyładowań elektrycznych była w ostatnich czasach wielokrotnie dyskutowana. Z pośród innych wysuwają się na pierwszy plan dwa sprzeczne zapatrywania A. Mosera i N. Isgarischewa ¹⁾ z jednej, a Smitha i Atena ²⁾ z drugiej strony.

Pomijając nierozstrzygniętą dotychczas sprawę samego mechanizmu niezwykle skomplikowanego czynnika, jakim są ciche wyładowania elektryczne, Moser i Isgarischew przypisują im działanie swoiste, elektryczne. Smith i Aten natomiast dochodzą do wniosku, że światło i ciche wyładowania działają jednakowo: prowadzą reakcyę do jednego i tego samego stanu równowagi.

Dyskusyę na ten temat utrudnia dotychczas nader skąpy materiał doświadczalny: mało przykładów reakcyi badanych dynamicznie pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych. Jedną niewątpliwie z przyczyn stanowi trudność wynalezienia przykładu odpowiedniego do takich badań. Musi to być reakcyja, której produkty nie ulegają w dalszym ciągu zmianie pod wpływem effluwium, i nie mącą reakcyami wtórnemi reakcyi głównej. Najlepszy i stosunkowo najdokładniej zbadany jest układ Davies'a: ³⁾ $2\text{NN}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. O inne takie przykłady, niestety, bardzo trudno.

Moser i Isgarischew piszą w tej sprawie co następuje:
„O położeniu równowagi elektrycznej i zależności jej od poszczegól-

¹⁾ A. Moser i N. Isgarischew. Ein Beitrag zur Kenntniss der chemischen Wirkung der stillen elektrischen Entladung. Z. f. El. 16. 613—20. (1910).

²⁾ A. Smith i A. H. W. Aten. Ueber photo-elektrochemische Gleichgewichte. Z. f. El. 16. 264. (1910).

³⁾ Z. f. ph. Chem. 64. (1908).

nych warunków doświadczenia wiemy dotychczas bardzo mało. Wydaje się zatem rzeczą pożądaną zbadać równowagi elektryczne w szeregu reakcyj chemicznych, jak: 1) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$; 2) $2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$; 3) $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$; 4) $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; 5) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Autorowie ci rzeczywiście badają dynamicznie proponowane przez nich układy. Wyniki ich badań wykazują jednak, że wybór przykładów nie zupełnie był dobry. Jedyne pierwszy przykład: bezwodnik węglowy odpowiedział częściowo stawianemu zadaniu; chociaż i tutaj można byłoby przypuszczać, że tlen, ulegając ozonizacji, zamąci równowagę przewidywaną w równaniu.

Przykład chlorowodoru jest nieodpowiedni, ponieważ równowaga przesunięta jest znacznie w kierunku syntezy, tak, że dopiero po użyciu bardzo wysokich napięć udaje się rozłożyć nieco tego gazu, lecz otrzymuje się ilości składników tak nikłe, że je ledwo można stwierdzić analitycznie. A znów przykład bezwodnika siarkawego prowadzi do układu niejednorodnego: do wydzielania stałego bezwodnika siarkowego.

Układ Deacon'a komplikują reakcje wtórne; to samo zauważyli autorowie w redukcji bezwodnika węglowego wodorem: tworzy się aldehyd mrówkowy, kwas mrówkowy i inne produkty kondensacji.

Rozważywszy wymienione przez Moser'a i Isgari schew'a trudności w wyborze odpowiedniej reakcji, zamierzylem użyć do racjonalnego badania dynamicznego ciała fotochemicznie często opracowywane, ciało budzące wszelkie nadzieje powodzenia, mianowicie: fosgen.

Na podstawie znanych i w swoim czasie bardzo aktualnych prac¹⁾ nad chemicznym działaniem cichych wyładowań elektrycznych na chlor było mi znane, że sprawa aktywowania chloru została ostatecznie załatwiona ujemnie, że zatem jeden ze składników reakcji rozkładu fosgenu okazywał zupełną obojętność na działanie effluwium.

Wprawdzie dawne rozprawy chemików²⁾, jeszcze tylko jakościowe, wspominają, że przy energicznem i długiem działaniu

¹⁾ G. A. W. Forster. Ber. d. d. chem. Ges. 38. 2, 1781 (1905); E. Briner i E. Durand. Z. f. El. 14. 706 (1908).

²⁾ Por. Brodie. Annal. de chim. et de phys. (5) 17. 143 (1879) również Berthelot. Essai de mecanique chimique 2. 379. (1873).

wyładowań tlenek węgla ulega pewnej zmianie, zmierza prawdopodobnie do tworzenia się podtlenku węgla, jednak z tą samą trudnością spotykali się również Moser i Isgarischew w swoim najlepszym przykładzie: bezwodniku węglowym, a jednak dochodzili do rezultatów pomyslnych.

Przytem reakcja rozkładu fosgeny związana jest ze zmianą ilości drobin, co umożliwia śledzenie jej przebiegu łatwo, bo manometrycznie. Powodowany tem wszystkim wybrałem system fosgeny w nadziei, że znajdę w nim przykład odpowiedni, który dostarczy mi danych do rozwiązania kwestyi poruszonej lub choćby do jej posunięcia naprzód.

Pomimo wszelkich przypuszczeń — jak to z wyników rozprawy niniejszej będzie widoczne — układ fosgeny nie zupełnie odpowiedział wymaganiom reakcyi, któraby przebiegała czysto pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych. Zachodzą tu pewne destrukcyjne tlenku węgla, który niewątpliwie ulega działaniu chloru; a to prowadzi do zgoła niespodziewanych związków chloru z węglem bez tlenu. Reakcję i analizy i syntezy fosgeny w dalszych jej stadyach komplikuje reakcja wtórna, która uchyla się z pod racjonalnego badania dynamicznego.

Już sama natura reakcyj, zbliżonych do fotochemicznych, na podstawie licznych analogii pozwalała przypuszczać, że osiągnięcie rezultatów pewnych, niedwuznacznych będzie możliwe tylko wówczas, gdy będziemy operowali materiałem możliwie czystym, i zupełnie wolnym od śladów domieszek, zwłaszcza tych najpospolitszych, a zarazem najtrudniejszych do usunięcia t. j. wody i tlenu atmosferycznego. Domieszki te wpływają bardzo wybitnie na przebieg reakcyi fotochemicznych. To też zrobiłem wszystko, co tylko było możliwe i starałem się jak najusilniej, aby operować gazami absolutnie czystymi i suchymi. Nastęczało to poważne trudności, zwłaszcza w reakcyi syntezy, i dopiero po próbach długich i żmudnych udało się je należycie pokonać. Z tego więc powodu będę opisywał nieco szerzej metody moich doświadczeń. Potem podam pomiary dynamiczne głównego biegu reakcyi i ich wyniki.

Reakcyi ubocznych zaledwie dotykam; dokładniejsze jej zbadanie będzie przedmiotem jednej z następnych moich rozpraw.

Przygotowanie materiałów:

1. *Fosgen*. Część doświadczeń wykonałem z fosgenem

otrzymanym z reakcji Erdmann'a¹⁾, t. j. działaniem dymiącego kwasu siarkowego na czterochlorek węgla od C. A. F. Kahlbaum'a, dwukrotnie przezemnie destylowany. W pewnych pomiarach, zwłaszcza początkowych, frakeynowałem fosgen tak oczyszczony do 14-tu razy, gdyż zachodziły wątpliwości, że odstępstwa od normalnego przebiegu reakcji pozostają w pewnym związku z czystością preparatu. Przekonałem się jednak, że anormalny bieg reakcji spowodowany jest po części przez niejednostajne działanie czynnika elektrycznego, a po części jest wynikiem samej reakcji. Seryę pomiarów późniejszych dokonałem z fosgenem skroplonym w bombie od C. A. F. Kahlbaum'a. Frakeynowałem go 5 do 6 razy, unikając o ile możności jakichkolwiek połączeń nieszlanych i osuszając go za każdą destylacją chemicznie czystym bezwodnikiem fosforowym.

2. *Chlor.* Część doświadczeń przeprowadziłem z chlorem otrzymanywanym z chemicznie czystego chlorku miedziowego, prażonego po należytem odwodnieniu w rurze jeńskiej. Celem uwolnienia chloru od przypuszczalnych śladów chlorowodoru przepuszczałem go przez rurkę, zawierającą kilka wilgotnych kulek szklanych, a potem suszyłem go kwasem siarkowym i bezwodnikiem fosforowym i zbierałem ostatecznie do gazometru szklanego ponad chemicznie czysty kwas siarkowy (E. Merck $d = 1,83$). Z rury reakcyjnej do gazometru chlor dostawał się przez rurkę z bezwodnikiem fosforowym. Tymi środkami wilgoć była napewno usunięta. Celem uniknięcia ewentualnego działania chloru na ślady waseliny, użytej do uszczelniania szklanego gazometru pokryłem go kilkakrotnie grubym czarnym papierem, używanym przez fabryki płyt bromosrebrnych. W innej seryi doświadczeń używałem chloru, otrzymanego sposobem Graebego, t. j. działaniem czystego kwasu solnego na czysty nadmanganian potasowy. Robiłem w kolbie o ile możności małej, aby powietrza do wyparcia nie było zbyt dużo. Przed puszczeniem chloru do gazometru wypuszczałem w powietrze masy chloru na oko po 20 do 30 razy przenoszące objętość powietrza, pierwotnie w kolbie zawartego. Pięćdziesiąt centymetrów sześciennych chloru tak otrzymanego ług potasowy pochłaniał zupełnie, t. j. w eudyometrze kalibrowanym

¹⁾ Erdmann. Ber. d. d. chem. Ges. 26. 1993.

nie widać było potem najmniejszej nawet banieczki powietrza lub innego gazu niezwiązanego przez ług.

3. *Tlenek węgla*. Tlenek węgla otrzymywałem metodą Ramsaya¹⁾, t. j. działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego na wodny roztwór mrówczanu sodowego, przyczem używałem wody wygotowanej celem usunięcia z niej powietrza. Do reakcy używałem kolby z szlifowanym korkiem. Dalej przyrząd był albo lutowany, albo uszczelniany kitem Crookes'a. Powietrze wypierałem energicznie kilkudziesięciu objętościami wytworzonego gazu. Tlenek węgla przemyty w małych płuczkach roztworem potażu żrącego i alkalicznym roztworem kwasu pyrogalusowego oraz osuszony bezwodnikiem fosforowym zbierałem do gazometru szklanego, wypełnionego kwasem siarkowym (E. Merck $d = 1,83$). Na drodze do gazometru wlotowana była rurka kształtu litery T. W razie nagłego wywiązywania się gazu nadmiar jego mógł być przez tę rurkę usunięty bezpośrednio. W ten sposób do gazometru dostawał się tylko gaz, wywiązujący się zwolna i jednostajnie i należyte przemyty. Przez cały czas napełniania gazometru starałem się, aby gaz dostawał się pod ciśnieniem stałym, nieco większem niż atmosferyczne. Przewyżka tego ciśnienia odpowiadała ciśnieniu słupa kwasu siarkowego od 2 do 3 cm wysokości. Nieprzekraczanie tych granic łatwo dało się uskutecznić przez obserwację poziomu kwasu w wewnętrznej rurce gazometru, będącej przedłużeniem lejka.

4. *Mieszanina równodrobinowa chloru i tlenku węgla.*

a) Mieszanie równych objętości chloru i tlenku węgla pod stałym ciśnieniem.

Aby zmieszać chlor i tlenek węgla bez dostania się powietrza z zachowaniem równych ciśnień i objętości obu gazów podczas mieszania, postępowałem w sposób następujący:

Gazometr III. (ob. rycina tablicowa) wypełniałem całkowicie kwasem siarkowym poprzednio dla usunięcia śladów powietrza do 200° C. ogrzanym, tak, że kwas przepływał swobodnie do umieszczonego pod nim naczynia kurkiem o trzech kanałach *a* przy ustawieniu go w pozycyi \dashv i otwarciu kurka *s*. Po zamknięciu kurka *s*, *a*, *a'* i otwarciu kurka *d* wypompowywałem powietrze z systemu rurek. Przez otwarcie kurka *a* i *b* wypełniałem

¹⁾ patrz M. Wildermann. Z. f. ph. Ch. 42. 270 (1902).

chlorem kapilary: $a' - a$, $a - d$, $a - a$. Powtarzałem to od 5 do 6 razy. Po ustawieniu kurka α w pozycyi τ wprowadzałem suchy i wolny od powietrza chlor do gazometru III, opatrzonego w podziałkę objętościową, otwarłszy poprzednio kurek odpływowy γ . Po jego zamknięciu chlor pozostawał pod ciśnieniem słupa kwasu siarkowego h w gazometrze II. Po usunięciu chloru z kapilar w sposób analogiczny wypełniałem je tlenkiem węgla i wprowadzałem go do gazometru III, bacząc aby ciśnienie h' w gazometrze I było równe ciśnieniu h w gazometrze II.

W ten sposób przyrządzoną mieszaninę w stosunku 1:1 pozostawiałem czas jakiś celem należytej dyfuzyi i przez kilkakrotne opróżnienie systemu kapilar i rurki Siemens'a S wypełniałem je daną mieszaniną.

b) Pyrogenetyczny rozkład fosgenu.

Po licznych pomiarach z mieszaniną, otrzymaną sposobem a , zauważyłem, że pomimo największej ostrożności w przygotowaniu mieszaniny przebieg reakcyi zmienia się z każdą świeżą porcyą gazu. Nie dało się to tłumaczyć inaczej, jak tylko, że mieszanina w ten sposób otrzymana widocznie nie jest za każdym razem jednakowego składu, ale zawiera mniejsze lub większe ilości zanieczyszczeń, prawdopodobnie powietrza, wpływających na zmianę przebiegu reakcyi.

Wobec tego do dalszego cyklu pomiarów przyrządzałem mieszaninę chloru i tlenku węgla przez pyrogenetyczny rozkład fosgenu sposobem niżej podanym. Sposób ten eksperymentalnie łatwiejszy i czystszy, już zasadą swoją wyłączał dostanie się śladów powietrza i pozwalał spodziewać się rezultatów pomyślniejszych. Cykl pomiarów z kilkunastu porcyami gazu, w różnych czasach i z fosgenem różnego pochodzenia potwierdził przypuszczenia. Mieszanina otrzymana tym sposobem umożliwia reprodukcję pomiarów w granicach dopuszczalnego błędu doświadczenia.

Na podstawie rozprawy Bodenstein'a i Dunant'a ¹⁾ należało przypuszczać, że w temperaturze wyższej ponad $+ 800^{\circ} \text{C}$. fosgen będzie zupełnie rozłożony na tlenek węgla i chlor. Stosując zasadę rur „ciepło-zimnych“, można było uzyskać mieszaninę równodrobinową $\text{CO} + \text{Cl}_2$.

¹⁾ Z. f. ph. Chemie. 61. (1908) 437.

Do tego celu użyłem następującego urządzenia:

Z „kaczki“ *K* (fig. 1) przepuszczałem fosgen przez kapilarę *a* o średnicy tak dobranej, aby po całkowitem otwarciu kurka *b* przeciskał się gaz jednostajnym, powolnym strumieniem. Prędkość przepływu gazu można było regulować do pewnego stopnia, umieszczając „kaczkę“ w kąpielach różnej temperatury.

Z kapilary przechodził gaz do piecyka „ciepło-zimnego“ *p*.

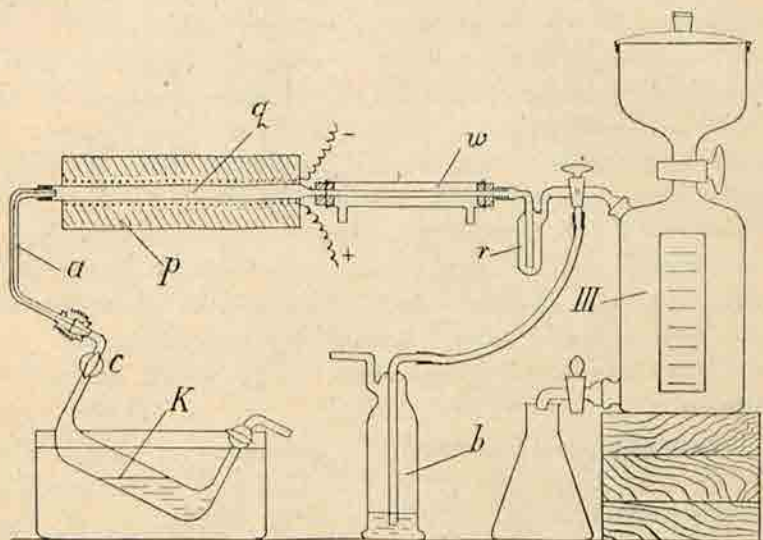


Fig. 1.

Piecyk składał się z rurki kwarcowej *q*¹⁾, przewężonej w środku nagle w kapilarę średnicy 1 mm. Szersza część rurki była otoczona piecykiem elektrycznym *p*, a kapilara— chłodnicą wodną *w*. Koniec kapilary był przykitowany kitem Crookes'a do gazometru III, napełnionego kwasem siarkowym. Na drodze między piecykiem a gazometrem była wlotowana mała płuczka *r*, chłodzona do temperatury -20°C . mieszaniną śniegu z solą.

Połączywszy trójkanałowy kurek gazometru z płuczką *b*, przepłukiwałem aparat przez 2—3 godziny, zanim przez odpowiednie ustawienie kurka wprowadziłem gaz do gazometru. Piecyk

¹⁾ Długość szerszej części rurki, otoczonej piecykiem: 23 cm, jej średnica wewnętrzna 5,5 mm. Długość rurki kapilarnej otoczonej chłodnicą 23 cm, jej średnica 1 mm.

ogrzewałem prądem elektrycznym do temperatury około $+900^{\circ}\text{C}$. W płuczce p niewidziałem nawet śladów skroplonego fosgeny, pomimo przepędzania mieszaniny kilka lub kilkanaście godzin. W ten sposób uzyskiwałem mieszaninę $\text{CO} + \text{Cl}_2$ idealnej czystości i stosunku 1 : 1.

Urządzenie pomiarowe. Urządzenie objaśnia dokładnie rycina tablicowa. Składa się ono z części następujących:

1. *Rurka Siemens'a S*, o dokładnie spółśrodkowych ścianach podwójnych, służąca do uzyskania jednostajnego działania effluwium. Jako okładek używałem 10% wodnego roztworu siarczanu sodowego, dającego się wymieniać roztworem zapasowym o odpowiedniej temperaturze we flaszkiach f i f' . Korek k i górna część rurki Siemens'a pokryta była warstwą parafiny. Jedną z ważnych części aparatu stanowił kurek o trzech kanałach t . Kurki trójkanałowe zwykłych wymiarów ze względu na małą powierzchnię uszczelniającą pomimo najstaranniejszego oszlifowania nie odpowiadały celowi. Dopiero kurek o nadmiernie dużej średnicy 3 cm ¹⁾ był zupełnie szczelny i umożliwił pomiary dokładne. Jako smar do kurków najodpowiedniejszy okazał się kit kauczukowy Ramsay'a.

Wewnątrz rurki Siemens'a i w zewnętrznym słoju znajdowały się dwa termometry τ i τ' . Elektrody doprowadzające prąd wysokiego napięcia zrobiłem z drutu niklowego. Sprzęgła elektryczne ε i ε' miały krawędzie zaokrąglone dla unikania rozbrojeń miotełkowych. Przez rurkę r i przez odpowiednie ustawienie kurka t można było wypróżnić przyrząd pompą wodną do ciśnienia, wskazywanego manometrem Bennert'a. Rurka z bezwodnikiem fosforowym i płuczka z kwasem siarkowym zabezpieczała od dostania się wilgoci.

Wymiary rurki Siemens'a:

Długość	28,8 cm
Średnica zewnętrzna	3,1 cm
Objętość	31,2 cm ³ .

2. *Manometr*. Był to manometr rtęciowy, dwuramienny z gruszką zapasową g , dającą się ustawiać dokładnie bloczkiem

¹⁾ Sporządzony z wielką starannością przez R. Goetze'go w Lipsku.

z wskazówką *C*. Użycie samej rtęci jako cieczy manometrycznej nie było możliwe ze względu na chlor, przeto przykryłem powierzchnię rtęci warstewką chemicznie czystego kwasu siarkowego wysokości 1 *cm*. Przestrzeń od rurki Siemens'a *S* do powierzchni kwasu siarkowego nad rtęcią w manometrze *M*, jako niepodlegająca działaniu rozbrojeń, jest „przestrzenią martwą“. A więc, oczywiście chodziło o to, aby wymiary jej były jak najmniejsze. Osiągnąłem to, doprowadzając powierzchnię kwasu siarkowego w manometrze jak najwyżej, oraz dając tu kapilarę jak najwęższą (mniej niż 1 *mm* średnicy), co jest znikomo małe wobec wymiarów rurki Siemens'a, której objętość wynosiła 31,2 *cm*³.

3. *Naczynie zapasowe*. Fosgen znajdował się w „kaczce“ *c*, mieszanina $\text{CO} + \text{Cl}_2$ w gazometrze III. Na drodze pomiędzy naczyniami zapasowymi a rurką Siemens'a była wlutowana rurka z bezwodnikiem fosforowym *P*. Operowanie kurkami widocznymi na rycinie umożliwiało robienie doświadczeń nad syntezą i rozkładem bez rozbierania przyrządu za każdym razem.

Urządzenie elektryczne. Jako źródła prądu wysokiego napięcia do pierwszych doświadczeń używałem induktora o zasięgu iskry około 10 *cm*, przyczem prąd pierwszorzędny, czerpany z baterji akumulatorów (10 V), przerywałem przerywaczem sprężynowym. Niejednostajność działania przerywacza zmusiła mnie do stosowania przerywaczy rtęciowych, które również okazały się nieodpowiednie. Po należycie długim czasie rtęć rozpylała się na drobną zawiesinę, co powodowało niejednostajność czynnika. Lepsze rezultaty osiągnąłem z przerywaczem „kolektorowym“¹⁾, specjalnie w tym celu skonstruowanym, poruszonym motorem elektrycznym (fig. 2). Przerywacz ten składał się z cylindra ebonitowego *e*, w który wprawiono 4 wkładki miedziane, połączone z jednym biegunem źródła prądu. Cylinder wirował w naczyniu wypełnionem olejem parafinowym. Szczotki *s* i *s'*, umieszczone stycznie do obwodu cylindra, połączone z drugim biegunem źródła prądu, przerywały prąd 2 do 4 razy na każdy obrót, zależnie od tego, czy były ze sobą połączone metalicznie, czy nie. Liczydło *L*, złączone z osią, wskazywało ilość obrotów. Doświadczenia z prądem niskiego napięcia nie odpowiadały celowi. Świeże obtoczenie „ko-

¹⁾ Ze względu na podobieństwo z kolektorem dynam maszyny nazywam przerywacz „kolektorowy“.

lektora“ wpływało w wysokim stopniu (vidi Tabl. № 1 str. 997) na przebieg krzywej reakcyi. Lepsze rezultaty osiągnąłem prądem 220-woltowym. Prawdopodobnie niejednostajność prądu przy użyciu świeżo obtoczonego kolektora, w porównaniu do już używanego, pochodziła od utworzenia warstewki tlenków na ślizgających się powierzchniach metalicznych. Opór tej warstewki dla prądu wysokiego napięcia nie uwidaczniał się w tym stopniu, co dla prądu napięcia niskiego.

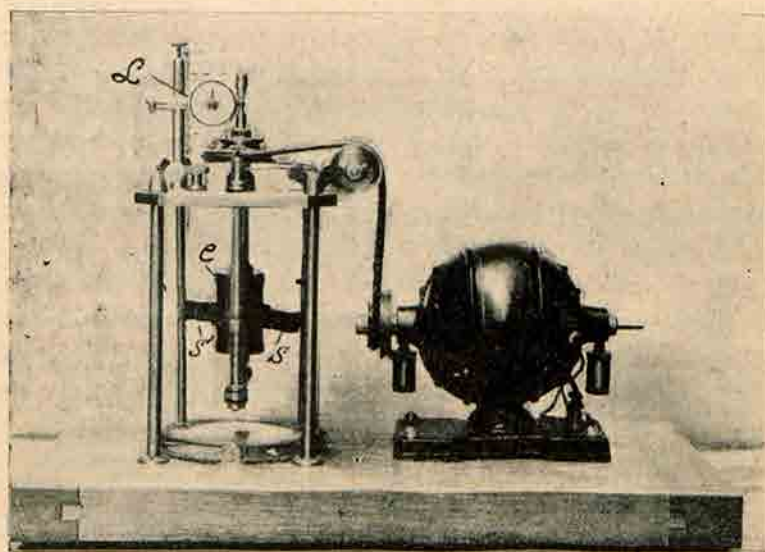


Fig. 2.

Pomiary dynamiczne weszły na racjonalne tory wówczas dopiero, gdy do zasilania rurki Siemens'a prądem wysokiego napięcia użyłem prądu zmiennego, czerpanego z centrali miejskiej. Krzywa wahań napięcia, dostarczona mi przez centralę, wykazywała, że wahania te oscylują około średniej wartości 112—114 woltów pozwalają na uzyskanie prądu wysoko napiętego o wystarczającej stałości. Oprócz tego prąd ten dawał się reprodukować szybko i łatwo i używać przez czas nieograniczenie długi. Początkowo celem uzyskania prądu wysoko napiętego zasilalem prądem zmiennym pierwszorzędną cewkę induktora. Jednak do uzyskania należycie jednostajnych rozbrojeń w rurce Siemens'a mu-

siałem używać prądu silnego (12—15 amp.). Przy tego rodzaju urządzeniu induktor grzał się i nie dozwalał pracować przez czas zbyt długi.

Ostatni etap doskonalenia mego urządzenia elektrycznego stanowi zmiana induktora na transformator.¹⁾ W tym celu żelazny rdzeń wewnętrzny induktora okoliłem pierścieniem z 2 do 3 kg miękkiego drutu żelaznego, który izolowałem przez zanurzenie go w gorącą parafinę. Aby w zupełności zabezpieczyć tak zbudowany transformator od ewentualnego ogrzewania się, przepuściłem przez środkowy rdzeń żelazny rurkę miedzianą, przez którą stale przepływała zimna woda. Zewnętrznie chłodziłem induktor wiatrakiem elektrycznym. Przy takim urządzeniu mo-

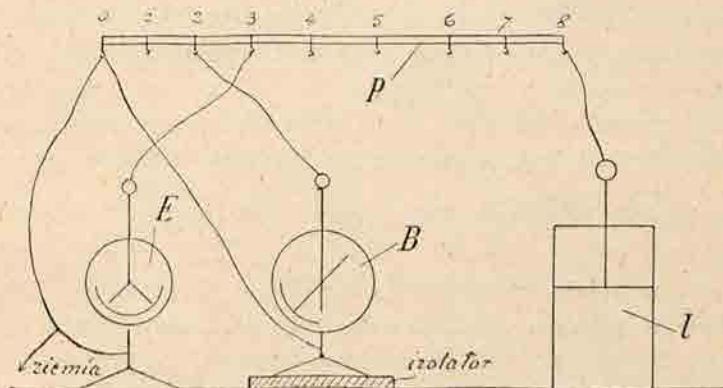


Fig. 3.

głem pracować przez czas praktycznie nieograniczenie długi. Do popędu transformatora używałem tylko 2—2,5 amp., przy użyciu induktora tej samej wielkości.

Do mierzenia napięcia na okładkach elektryzatora użyłem elektrometru Braun'a, zbudowanego specjalnie do tego celu. Kalibrowania przyrządu dokonałem w sposób następujący:

Nabił do wysokiego potencjału baterię butelek lejdejskich *l* (fig. 3) rozbrajałem suchym, jednostajnie grubym prętem drewnianym *p*, połączonym z ziemią. Na całej długości pręta rozmieściłem mniej więcej jednostajnie 9 haczyków (0—8), umożliwiających doczepienie łączników. Baterię utrzymywałem na sta-

¹⁾ Według prywatnej porady doc. d-ra R. Negrusza.

łem napięciu, bacząc, aby listki elektroskopu Exner'a *E* połączonego z dowolnym, ale przez czas doświadczenia stałym punktem pręta wykazywały to samo rozchylenie. Mając do dyspozycji zwyczajny elektrometr Braun'a *B*, sprawdzony baterią Krüger'a o skali do 3000 *v*, oznaczałem częściowe spadki potencjałów. Wynosiły one: dla części pręta 0—2: 2000 *v*; 2—4: 2500 *v*; 4—6: 3000 *v*; 6—8: 2500 *v*. Załączyszki elektrometr niekalibrowany na oba końce całego pręta, uzyskałem na skali odchylenie odpowiadające prawie dokładnie 10,000 *v*. Inne punkty skali uzyskałem w sposób analogiczny.

Sposób prowadzenia doświadczeń. Rurkę Siemens'a wypełniałem gazem badanym w ten sposób, że po ogrzaniu aparatu do temperatury około +250° C. ewakuowałem aparat pompą wodną do ciśnienia około 16 *mm* słupa rtęci i po należytem ustawieniu kurków *m*, *n*, *o* i *t* z wolna wypełniałem przyrząd gazem. Operację tę powtarzałem przy pierwszym napełnianiu 10—12 razy, przy następnych 6 razy. Ciśnienie pozostałego powietrza wynosiło zatem $\left(\frac{16}{760}\right)^{10}$ albo $\left(\frac{16}{760}\right)^6$, a więc praktycznie 0.

Pewną trudność stanowiło uzyskanie początkowego, ściśle określonego ciśnienia, — z dokładnością do 1 *mm*. Stało się to możliwe dopiero po nabyciu pewnej wprawy. Z grubsza nastawiałem ciśnienie przez szybki obrót kurka trójkanałowego *t*; dokładniejsze nastawianie osiągałem przez wypróżnianie kapilary *K* (ustawiając kurek *t* w pozycji ⊥) i przez łączenie jej z główną masą gazu (ustawiając kurek *t* w pozycji ⊥). O ile, mimo uwagi, uzyskałem ciśnienie parę milimetrów mniejsze niż pragnąłem, wyrównałem je przez łączenie rurki Siemens'a z małą przestrznią gazu zawartą między kurkiem *o* a dodatkowym *o'*.

Prąd załączałem kluczem ręcznym. Czas mierzyłem chronometrem sekundowym. Początkowe pomiary robiłem w czasie działania effluwium. Do odczytywania ciśnienia nastawiałem manometr bloczkiem z wskazówką *C*. Następne pomiary, dokładniejsze, robiłem w ten sposób, że odczytywałem wskazania manometru, po wymianie cieczy okładkowej, używając zapasu z flaszek *f* i *f'*. Wobec tego poprawka temperatury odpadała.

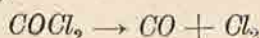
Celem eliminowania wpływu światła pracowałem początkowo w pokoju zaciemnionym, później zaś przy świetle, przyczem

wszystkie części przyrządu—od gazometru III do manometru M —powlekłem nieprzepuszczalną dla światła materyą.¹⁾ W gazometrze III umieściłem z obu stron okienka e , umożliwiające korzystanie z podziałki gazometru. Podobne okienka znajdowały się w osłonie słoja D celem obserwowania termometrów τ i τ' . „Kaczka“ z fosgenem c mieściła się w blaszanej osłonie.

Doświadczenia i pomiary. Równowagę fosgenu przedstawia równanie:

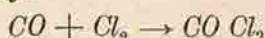


W reakcyi analizy:



oznaczam ilość nierozłożonych drobin $COCl_2$ przez $1 - x$; ilości drobin utworzonego CO i Cl_2 przez x ; x jest zatem „stopniem dysocjacji“.

W reakcyi syntezy:



oznaczam ilości wolnych drobin CO i Cl_2 przez $1 - y$; ilość utworzonego $COCl_2$ przez y ; y jest zatem „stopniem syntezy“.

Do obliczenia x i y posługuję się wzorami:

$$P : P_0 = (1 + x) : 1, \quad \text{skąd}$$

$$x = \frac{P - P_0}{P_0}$$

$$P : P'_0 = (2 - y) : 2, \quad \text{skąd}$$

$$y = 2 \frac{P'_0 - P}{P'_0}$$

gdzie: P_0 = ciśnienie początkowe w reakcyi rozkładu

P'_0 = ciśnienie początkowe w reakcyi syntezy

P = ciśnienie w stanie równowagi.

I. Doświadczenia nad rozkładem fosgenu:

a) Doświadczenia wstępne z induktorem i przerywaczem kolektorowym.

¹⁾ Do izolowania świetlnego rurek, kurków i t. p. okazała się bardzo przydatną czarna taśma napojona kauczukiem, używana do robót elektro-technicznych.

²⁾ W przypadku stanów „odpowiadających sobie“, P'_0 dla reakcyi równa się $2P_0$ dla reakcyi rozkładu.

Doświadczenia z prądem, czerpanym z induktora, nie pozwalały na właściwe badania. Zaznaczyłem to już wyżej (str. 992). Liczne obserwacje przekonały mnie, że anormalny przebieg reakcji pozostawał w związku ze zmiennym charakterem wyładowań, otrzymywanych sposobem wyżej wskazanym. Zmienna częstość przerw, spowodowanych nieregularnością popędu, a więc, zmiana napięcia i kształtu rozbrojeń, znacznie wpływała na przebieg reakcji. Nie było też bez znaczenia używanie przerywacza z kolektorem świeżo obtoczonym, czy też z kolektorem poprzednio używanym. W jak wybitny sposób wpływało świeże obtoczenie powierzchni kolektora, widzimy z tabeli Nr. 1 i z krzywej reakcji (Fig. 4).

Tabl. Nr. 1.

Czas w minutach Zeit in Minuten	Ciśnienie w mm Hg Druck in mm Hg	x	t°	Częstość przerw Unterbrechungszahl	Napięcie prądu Stromstärke
0	365	—	18.5°	4000/1'	1.0—0.9Amp.
1	418	—	—	—	—
2	428.5	—	—	—	—
3	430	0.177	—	—	—
4	428.5	—	—	—	—
5	—	—	18.5°	—	—
6	426	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—
8	423	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—
10	421.5	—	18.5°	4000/1'	0.9—0.8Amp.
—	—	—	—	—	—
14	421	0.154	—	—	—
Przerwa 10 godzin. Obtoczenie kolektora. 10—stündige Unterbrechung. Der Kollektor wurde abgedreht.					
0	420	—	17.5°	4000/1'	—
1	426.5	—	—	—	1.0—0.9Amp.
2	427.5	0.171	—	—	—
3	426	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
8	423	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
12	421	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
23	417	—	17.5°	—	0.9—0.8Amp.
—	—	—	—	—	—
38	413	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
61	409	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
75	408	—	18.0°	4000/1'	—

Już po 3 minutach rozkład dochodzi do 17.7%, poczem następuje synteza. Równowaga ustala się po 14 minutach przy 15.4%-m rozkładzie. Gdy po 10-ciogodzinnej przerwie kolektor został świeżo obtoczony i potem włączyłem prąd z zachowaniem wszystkich innych dawniejszych warunków, rozkład postąpił do 17.1%. Różnica 0.6% tłumaczyć się daje tem, że już w pierwszym stadyum nastąpiła reakcja syntezy sześciochloroetanu (ob. niżej). Do 15.4% rozkładu reakcja dochodzi po 12 minutach; dalszy stały spadek krzywej tłumaczy się reakcją syntezy sześciochloroetanu.

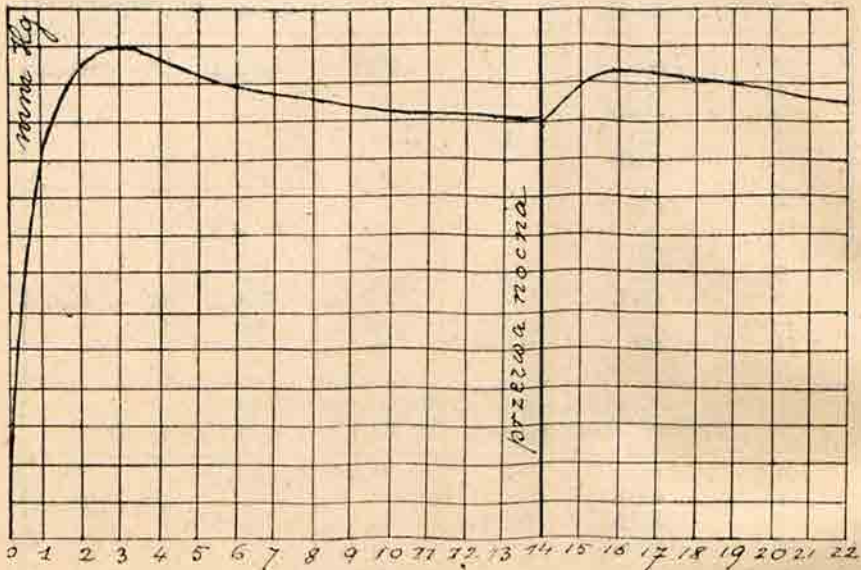


Fig. 4.

A więc użycie kolektora świeżo obtoczonego w pierwszych minutach daje czynnik elektryczny bardzo niejednostajny. Uwidacznia się on wybitnie w przebiegu krzywej reakcji; dlatego też do dalszych pomiarów używałem przerywacza, który działał już przedtem czas dłuższy i doszedł już do działania jednostajniejszego niż to, które daje użycie kolektora świeżego. Przez odpowiednio długie użycie przerywacza natężenie prądu pierwszorzędno spadało poniżej 0.5 Amp. i zatrzymywało się w dalszym ciągu przez czas należycie długi. Używając prądu tego rodzaju otrzymywałem krzywe rozkładu normalniejsze. Nie miały one tych przegięć,

które widzimy na krzywej (Fig. 4). Zachowanie się fosgenu w tych warunkach ilustruje tabela Nr. 2.

Tabl. Nr. 2.

Czas w minutach Zeit in Minuten	Ciśnienie w mm Hg Druck in mm Hg	x	t ⁰	Częstość przerw Unterbrechungszahl	Natężenie prądu Stromstärke
0	339	—	19,5°	4000/1'	0,3—0,4 Amp.
1	357	—	—	—	—
2	371	—	—	—	—
3	378	—	—	—	—
4	382	—	—	—	—
5	388	—	—	—	—
6	384	—	—	detto	—
7	—	—	—	—	—
8	385	—	19,5°	—	—
—	—	—	—	—	—
15	386	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
20	386,5	—	19,5°	detto	0,3—0,4 Amp.

b) Doświadczenia główne z prądem zmiennym.

Reakcja rozkładu i syntezy fosgenu pod wpływem cichych wyladowań elektrycznych jest bardzo czuła na wpływ najmniejszych czynników ubocznych. Dopiero przez wielokrotne powtarzanie doświadczeń, z dużego materiału pomiarowego, można wnioskować, że pewną chwiejność liczb powodują nie błędy doświadczenia i przyrządy, ale sama istota i przebieg reakcji. Dlatego więc podaję tak dużo pomiarów.

We wszystkich pomiarach starałem się prowadzić reakcję o ile możności w temperaturze stałej, nie tylko celem uniknięcia poprawek, ale również w celu wyłączenia wpływu zmian temperatury na samą reakcję. Granice wahań temperatury nie przekraczały 2,5° C. Utrzymywałem temperaturę w tych granicach przez doprowadzenie zapasowej cieczy okładkowej przed doświadczeniem do temperatury żądanej. Natężenie prądu pierwszorzędowego wynosiło: 2,5 amp. Napięcie prądu pierwszorzędowego wynosiło około 114 woltów. Napięcie prądu drugorzędowego wynosiło około 10000 woltów.



T a b l. N r. 3.

Doświad- czenie Versuch	№ 1			№ 2			№ 3			№ 4			№ 5		
Czas Zeit	Ciśnienie w mm Hg Druck in mm Hg			Ciśnienie w mm Hg Druck in mm Hg			Ciśnienie w mm Hg Druck in mm Hg			Ciśnienie w mm Hg Druck in mm Hg			Ciśnienie w mm Hg Druck in mm Hg		
	t^0	α		t^0	α		t^0	α		t^0	α		t^0	α	
Osek.	235	—	—	230	—	—	258	—	—	257	—	—	386	—	—
15	246	16.5°	—	241	17.0°	—	267	17.0°	—	263.5	17.2°	—	396	17.0°	—
30	253	—	—	248	—	—	274	—	—	269	—	—	405	—	—
45	257.5	—	—	252.5	—	—	280	—	—	273.5	—	—	412	—	—
60	260.5	—	—	255.5	—	—	283.5	—	—	277.3	—	—	418	—	—
75	263	—	—	257.5	—	—	286.5	—	—	—	—	—	423	—	—
90	—	—	—	259.8	—	—	288.5	—	—	293	—	—	427.5	—	—
105	266	—	—	260.8	—	—	290.5	—	—	—	—	—	431.5	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	287	—	—	434	—	—
135	267	—	—	261	—	—	291.7	—	—	—	—	—	436.5	—	—
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	289.2	—	—	438.5	—	—
165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	440	—	—
180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	290.5	—	—	440.5	—	—
195	269	16.5°	—	262	17.0°	0.139	293	17.0°	0.135	—	—	—	441.2	17.2°	—
210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	291.2	—	—	442	—	—
225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	442.5	—	—
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	292	—	0.136	443	—	—
255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	292	—	—	443.5	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	292	—	—	443.7	—	0.149
6 min.	269	—	—	262	—	—	293	—	—	292	17.3°	—	443.7	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	292	—	—	443	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	269.2	—	0.145	—	17.0°	—	292	—	—	—	—	—	442.8	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	291.2	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17.0°	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	269.2	17.0°	—	261.8	—	—	290	17.0°	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	290.2	17.5°	—	441	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	269	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	289.5	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	287	18.0°	—	—	—	—	—	—	—

T a b l. N r. 4.

Doświadczenie Versuch	№ 6			№ 7 ¹⁾			№ 8			№ 9			№ 10		
	Ozas—Zeit	Cisnienie w mm Hg Druck in mm Hg	<i>t</i> ^o	<i>x</i>	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	<i>t</i> ^o	<i>x</i>	Cisnienie, w mm Hg Druck in mm Hg	<i>t</i> ^o	<i>x</i>	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	<i>t</i> ^o	<i>x</i>	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	<i>t</i> ^o
0 sek.	199	—	—	401	—	—	402	16,2 ^o	—	300	16 1 ^o	—	300	—	—
15	210	16,0 ^o	—	408	16,0 ^o	—	406	—	—	315	—	—	315	16,0 ^o	—
30	217	—	—	416	—	—	410	—	—	323	—	—	323,5	—	—
45	224	—	—	424	—	—	416	—	—	329	—	—	329	—	—
60	225	—	—	429,5	—	—	420	—	—	332,5	—	—	335	—	—
75	226	—	—	435	—	—	424	—	—	334	—	—	335	—	—
90	226,9	—	—	441	—	—	427,5	—	—	335	—	—	336	—	—
105	227	—	—	445	—	—	431	—	—	336	—	—	337	—	—
120	—	—	—	449	—	—	435	—	—	336,5	—	—	337,5	—	—
135	227,5	—	—	452,5	—	—	—	—	—	337	16,1 ^o	0,123	337,5	—	—
150	227,5	—	—	455,5	—	—	440	—	—	337	—	—	338	—	0,126
165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	337	—	—	338	16,0 ^o	—
180	227,7	—	0,140	461	—	—	445	—	—	337	—	—	338	—	—
195	—	—	—	—	—	—	—	16,2 ^o	—	337	—	—	338	—	—
210	—	—	—	464,5	—	—	448,5	—	—	337	—	—	338	—	—
225	—	16,2 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	467	—	—	452	—	—	337	—	—	338	—	—
255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	227,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	338	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	227,5	—	—	470	16,2 ^o	—	455	—	—	337	16,2 ^o	—	338	—	—
6 min.	227,5	—	—	472	—	—	457	—	—	336,5	—	—	338	—	—
7	227,2	—	—	472,5	—	0,178	458	—	0,139	—	—	—	338	—	—
8	—	—	—	472,5	16,5 ^o	—	458	16,3 ^o	—	335,5	—	—	337,5	16,0 ^o	—
9	—	—	—	471,5	—	—	458	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	470,5	—	—	457,5	—	—	335	16,2 ^o	—	337,5	—	—
11	—	—	—	470	—	—	457	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	457	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	16,5 ^o	—	—	—	—	456	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	469,5	16,5 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	227.	16,5 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	469	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	451	16,6 ^o	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	461	16,7 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	446	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Przed doświadczeniem rurka Siemensa była świeżo wymyta i osuszona. Vor dem Versuche wurde das Siemensrohr frisch gewaschen und getrocknet.

T a b l. N r. 5.

Dofwiad- czenie Versuch	№ 11			№ 12			№ 13			№ 14			№ 15		
	Czas — Zeit	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	α	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	α	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	α	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	α	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°
0 sek.	275.5	—	—	267.5	—	—	250.5	—	—	250	—	—	256	16.2 ^o	—
15	291	15.8 ^o	—	291	16.0 ^o	—	266	15.9 ^o	—	265	16.0 ^o	—	271	—	—
30	299	—	—	299.5	—	—	273.5	—	—	273.5	—	—	279	—	—
45	—	—	—	304.6	—	—	278	—	—	278	—	—	284	—	—
60	306.5	—	—	307.5	—	—	280	—	—	280	—	—	286	—	—
75	308	—	—	309	—	—	281	—	—	281.5	—	—	—	—	—
90	309	—	—	310.5	—	—	282	—	0.125	282	—	—	288.5	—	—
105	310	—	—	311	—	—	282	—	—	282.5	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—	—	282	—	—	283	—	0.132	289	—	—
135	310.5	—	0.127	511.5	—	—	—	—	—	283	—	—	—	—	—
150	—	—	—	—	—	—	282	—	—	283	—	—	289.5	—	—
165	310.5	16.0 ^o	—	312	—	0.126	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	—	—	—	—	282	—	—	283	—	—	290	—	0.132
195	310.5	—	—	312	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	—	—	—	—	—	—	282	—	—	283	—	—	290	—	—
225	310.5	—	—	312	16.0 ^o	—	—	15.9 ^o	—	—	16.0 ^o	—	290	—	—
240	—	—	—	312	—	—	282	—	—	283	—	—	290	—	—
255	310.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	290	—	—
285	310.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	312	—	—	281.8	—	—	282.8	—	—	289.5	16.2 ^o	—
6min	310.3	16.0 ^o	—	312	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	311.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	309	—	—	—	—	—	281	—	—	282	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	309	16.2 ^o	—	280.5	16.0 ^o	—	281.5	16.0 ^o	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	285	16.5 ^o	—

T a b l. Nr. 6.

Doświadczenie Versuch	№ 16 ¹⁾			№ 17			№ 18 ²⁾			№ 19			№ 20		
Czas — Zeit	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ⁰	x	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ⁰	x	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ⁰	x	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ⁰	x	Cisn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ⁰	x
0 sek.	250	16.0 ⁰	—	250.5	—	—	250	—	—	250	—	—	251	—	—
15	265	—	—	267	16.2 ⁰	—	265.5	16.0 ⁰	—	264.5	15.8 ⁰	—	266	16.0 ⁰	—
30	276	—	—	275.5	—	—	274	—	—	273.5	—	—	276	—	—
45	282	—	—	280	—	—	280	—	—	279	—	—	281.5	—	—
60	286	—	—	283	—	—	284	—	—	282.5	—	—	285	—	—
75	289	—	—	284.5	—	—	286	—	—	285	—	—	287.5	—	—
90	291.5	—	—	285	—	—	288	—	—	286.5	—	—	288.5	—	—
105	293.5	—	—	285.5	—	—	290	—	—	—	—	—	—	—	—
120	295.5	—	—	286	—	—	290.5	—	—	288	—	—	290.5	—	—
135	296.5	—	—	286	—	—	291	—	—	—	—	—	—	—	—
150	298	—	—	286.3	—	—	292	—	—	288.5	—	—	291	—	—
165	299	—	—	286.5	—	—	292	—	—	—	—	—	—	—	—
180	300	—	—	287	—	—	—	—	—	289	—	—	291.7	—	—
195	300.5	—	0.200	—	—	—	293	—	0.172	—	—	—	—	—	—
210	300.5	—	—	287.8	16.2 ⁰	—	293	—	—	289	—	—	292	—	—
225	300.5	—	—	288	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	288.2	—	—	293	—	—	289	—	—	292.2	—	—
255	298.5	—	—	288.5	—	0.163	293	—	—	289	—	—	292.5	—	—
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
285	297	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	296	16.0 ⁰	—	288.5	—	—	293	16.0 ⁰	—	290	—	0.160	293	—	0.167
6min.	292.5	—	—	288.5	—	—	293	—	—	290	16.0 ⁰	—	293	16.1 ⁰	—
7	290	—	—	288.8	—	—	293	—	—	290	—	—	293	—	—
8	289	—	—	288.8	16.4 ⁰	—	293	—	—	290	—	—	—	—	—
9	288.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	288	—	—	288.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	287.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	291.5	—	—	—	—	—	—	—	—
14	287	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	286.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	290	17.0 ⁰	—	—	—	—	—	—	—
20	285	16.5 ⁰	—	286.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) i 2) Przed doświadczeniem rurka Siemens'a była świeżo wymyta i osuszona.
Vor dem Versuche wurde das Siemensrohr frisch gewaschen und getrocknet.

Doświad- czenie Versuch	№ 16			№ 17			№ 18			№ 19			№ 20			
	Czas—Zeit	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x
25min.	283	—	—	285	17.0 ^o	—	289	17.0 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—
30	282	17.0 ^o	—	284	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	280	—	—	283	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	277.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	—	—	—	274	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
85	—	—	—	268.5	19.0 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	przerwa 1 tydz.			263	18.0 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—			261	13.5 ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

T a b l. Nr. 7.

Doświad- czenie Versuch	№ 21			№ 22			№ 23			№ 24 ¹⁾			№ 25 ²⁾			
	Czas—Zeit	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t ^o	x
0 sek.	250	—	—	250	—	—	200	—	—	200	—	—	200	—	—	—
15	—	15.5 ^o	—	—	16.0 ^o	—	—	15.9 ^o	—	—	16.0 ^o	—	—	214	16.0 ^o	—
30	274	—	—	274	—	—	221.5	—	—	223	—	—	222	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	226.5	—	—	—
60	284.5	—	—	284	—	—	229	—	—	230.5	—	—	230	—	—	—
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	288	—	—	288	—	—	230.5	—	—	233.5	—	—	233	—	—	—
105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	290	—	—	290	—	—	231.5	—	0.157	235	—	—	233.5	—	—	—
135	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	290.5	—	0.162	290.5	—	0.162	231.5	—	—	235	—	—	234	—	—	—
165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	290.5	—	—	290.5	—	—	231.5	—	—	235.5	—	0.177	234.5	—	0.172	—
195	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	290.5	—	—	290.5	—	—	231.5	—	—	235.5	—	—	234.5	—	—	—
225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	290.5	—	—	290.5	—	—	231.5	—	—	235.5	—	—	234.5	—	—	—
255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	290.5	—	—	290.5	—	—	231.5	—	—	235.5	—	—	234.5	—	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	290.5	15.9 ^o	—	290.5	16.0 ^o	—	231.5	16.0 ^o	—	235.5	16.1 ^o	—	234.5	16.2 ^o	—	—
6min.	—	—	—	—	—	—	231	—	—	235	—	—	234	—	—	—

¹⁾ Przed doświadczeniem rurki Siemens'a była świeżo wymyta i osuszona.

Vor dem Versuche wurde das Siemensrohr frisch gewaschen und getrocknet.

²⁾ Doświadczenie przeprowadzone bezpośrednio po poprzednim Nr. 24. Po jednorazowym napełnieniu rurki Siemens'a fosgenem. Der Versuch wurde unmittelbar nach dem vorhergehenden Nr. 24. nach einmaliger Füllung des Siemensrohres mit Phosgen, angestellt.

T a b l. Nr. 8.

Doświad- czenie Versuch	№ 26 ¹⁾			№ 27 ²⁾			№ 28			№ 29 ³⁾		
	Czas Zeit	Cisnienie w mm Hg Druck in mm Hg	t°	α	Cisnienie w mm Hg Druck in mm Hg	t°	α	Cisnienie w mm Hg Druck in mm Hg	t°	α	Cisnienie w mm Hg Druck in mm Hg	t°
0 sek.	200	—	—	150	—	—	301	—	—	301	—	—
15	214	16.1°	—	161	16.0°	—	316	15.8°	—	316	16.2°	—
30	221.5	—	—	171	—	—	325.5	—	—	327	—	—
45	226	—	—	—	—	—	332	—	—	335	—	—
60	229.5	—	—	176	—	—	336.5	—	—	340	—	—
75	—	—	—	—	—	—	340	—	—	—	—	—
90	231.5	—	—	178	—	0.187	342	—	—	348	—	—
105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	232.5	—	—	178	—	—	344.5	—	—	352	—	—
135	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	233	—	—	178	—	—	345.5	—	—	355	—	—
165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	233.5	—	—	178	—	—	346	—	—	356	—	—
195	—	16.2°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	234	—	0.170	178	—	—	346	—	—	357	—	—
225	—	—	—	—	16.5°	—	—	—	—	—	—	—
240	234	—	—	178	—	—	346.2	—	—	357.5	—	—
255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	234	—	—	178	—	—	346.2	—	—	358	—	0.188
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16.5°	—
300	234	—	—	178	—	—	346.2	—	—	358	—	—
6min.	234	16.2°	—	177.5	16.5°	—	346.5	16.0°	—	358	—	—
7	233	—	—	—	—	—	346.7	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	347	—	0.152	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	347	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	347	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	347	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	346.7	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	346.5	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	346	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	346	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	345	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	345	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	342	16.5°	—	—	—	—

¹⁾ Doświadczenie przeprowadzono bezpośrednio po poprzednich Nr. 24 i Nr. 25, po jednorazowym napełnieniu rurki Siemens'a fosgenem.

Der Versuch wurde unmittelbar nach den vorhergehenden Nr. 24 u. 25, nach einmaliger Füllung des Siemensrohres mit Phosgen angestellt.

^{2) i 3)} Przed doświadczeniem rurka Siemens'a była świeżo wmyta i osuszona.

Vor dem Versuche wurde das Siemensrohr frisch gewaschen und getrocknet.

9	252.5	195	184	—	283.5	—	261	—	—
10	260	205	—	—	282	—	260.5	—	—
11	248	215	184	—	280	—	260	—	—
12	246	225	184.5	15.5 ^o	278	—	259	16.0 ^o	—
13	244.5	235	—	—	276	—	—	—	—
14	243	245	184.5	15.5 ^o	275	—	—	—	—
15	241 ¹⁾	255	—	—	274	—	—	—	—
16	226	265	186 ⁴⁾	16.0 ^o	272.5	—	—	—	—
17	223	275	184	16.0 ^o	270.5	—	257	—	—
18	221 ²⁾	295	183.5	16.0 ^o	269.5	—	—	—	—
19	208	315	183.5	—	268	—	—	—	—
20	205	335	183.5	—	267	—	—	—	—
21	—	355	183.5	—	—	—	255 ⁷⁾	16.0 ^o	—
22	202	375	183.5	16.0 ^o	264	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	261.5 ⁶⁾	16.8 ^o	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	197	—	—	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) Mieszanina z chlorku i tlenku węgla.

Das Gemisch aus Chlor und Kohlenoxyd.

¹⁾ Przerwa 24 godzin; ciśnienie początkowe: 230; $t^{\circ} = 14.5^{\circ}$.

24-tygodniowa przerwa; ciśnienie początkowe: 230; $t^{\circ} = 14.5^{\circ}$.

²⁾ Przerwa 24 godzin. ciśnienie początkowe: 210; $t^{\circ} = 14.5^{\circ}$.

24-tygodniowa przerwa; ciśnienie początkowe: 210; $t^{\circ} = 14.5^{\circ}$.

³⁾ Przerwa 48 godzin; ciśnienie początkowe: 189; $t^{\circ} = 13.0^{\circ}$.

48-tygodniowa przerwa; ciśnienie początkowe: 189; $t^{\circ} = 13.0^{\circ}$.

⁴⁾ Przerwa 48 godzin; ciśnienie początkowe: 189; $t^{\circ} = 16.0^{\circ}$.

48-tygodniowa przerwa; ciśnienie początkowe: 189; $t^{\circ} = 16.0^{\circ}$.

⁵⁾ Czas liczony od 0 sek., jak w rubryce pierwej. Die Zeit von 0 Sekunden, wie in der ersten Rubrik.

⁶⁾ Ciśnienie po 105 minutach działania i parogodzinnych przerwach: 233 z tendencją dalszego postępu reakcji.

Der Druck nach 105 Minuten Einwirkung und paarstündiger Unterbrechung: 233, bei der Tendenz zum wei-

terem Gange der Reaktion.

⁷⁾ Ciśnienie po 30 minutach: 250; po 82 minutach 239.

Der Druck nach 30 Minuten: 250; nach 82 Minuten: 239.

**) Świeże napełnienie. Frische Füllung.

***) Rozmyślnie dopuszczono ślad powietrza.

Die Spuren von Luft wurden hinzugefügt.

T a b l. Nr. 9.

Doświadcz. Versuch	№ 35*)			№ 36			№ 37			№ 38			№ 39		
	Czas — Zeit Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y
0 sek.	398	15.5°	—	398	15 9°	—	398	16.0°	—	351	15.7°	—	300.5	14.9°	—
15	320	—	—	316	—	—	315	—	—	276.5	—	—	240	—	—
30	291	—	—	288	—	—	287.5	—	—	254	—	—	221.5	—	—
45	280	—	—	275	—	—	275	—	—	245	—	—	215	—	—
60	273	—	—	270	—	—	270	—	—	—	—	—	212.5	—	—
75	271	—	—	266	—	—	266.5	—	—	240.5	—	—	—	—	—
90	269	—	—	265	—	—	265	—	—	240	—	—	211	—	—
105	268.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	268	—	—	263	—	—	264	—	—	239	—	—	210	—	—
135	267.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	—	—	—	263	—	—	263.5	—	—	238.5	—	—	210	—	—
165	267	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	—	262.5	—	—	263	67.8	238	—	—	—	210	60.2	—
195	266	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	—	—	—	262.5	—	—	263	—	—	—	—	—	210	—	—
225	—	15.8°	66.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	266	—	—	262	—	—	263	—	—	237	—	—	210	—	—
255	—	—	—	—	—	68.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	262	—	—	263	—	—	—	—	—	210	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	265	—	—	262	—	—	262	—	—	236	—	—	209.5	—	—
6min.	264.5	—	—	261	16.0°	—	261.5	16.3°	—	236	15.9°	65.4	209	15.3°	—
7	264	—	—	260.5	—	—	260.5	—	—	236	—	—	208.5	—	—
8	263.5	—	—	—	—	—	—	—	—	235.5	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	263	—	—	259	—	—	259.5	—	—	234.5	—	—	207	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	261	16.1°	—	257	—	—	258	—	—	232	—	—	205.5	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	226.5	—	—	204	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	258	—	—	254	—	—	255	—	—	225	—	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	221	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	213	—	—	—	—	—

*) Świeże napełnienie. Doświadczenia Nr. 35—44 z tą samą mieszaniną.
Frische Füllung. Die Versuche Nr. 35 — 44 wurden mit derselben Mischung ausgeführt.

T a b l. Nr. 11.

Doświadczenie. Versuch	№ 45*)			№ 46			№ 47			№ 48			№ 49		
	Czas — Zeit	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°
0 sek.	400	15.7°	—	400	16.0°	—	401	15.9°	—	399	15.9°	—	400	16.2°	—
15	335	—	—	333	—	—	335	—	—	330	—	—	331	—	—
30	307	—	—	301	—	—	305	—	—	301	—	—	302	—	—
45	291	—	—	286	—	—	291	—	—	285	—	—	285	—	—
60	282	—	—	275	—	—	281	—	—	276.5	—	—	277	—	—
75	276	—	—	270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	272	—	—	265	—	—	273	—	—	268	—	—	269	—	—
105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	269	—	—	263	—	—	270	—	—	265	—	—	266	—	—
135	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	266.5	—	—	261	—	—	269	—	—	263.5	—	—	264	—	—
165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	266	—	—	260	—	—	268.5	—	—	263.5	—	—	264	—	68.0
195	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	—	—	—	260	—	—	268	—	—	263	—	—	264	—	—
225	—	—	—	—	—	70.0	—	—	—	—	—	68.0	—	—	—
240	265	—	—	260	—	—	267.5	—	—	263	—	—	263.5	—	—
255	—	—	67.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	265	—	—	—	—	—	267	—	—	263	—	—	—	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	66.8	—	—	—	—	—	—
300	265	—	—	260	—	—	267	—	—	262	—	—	263	—	—
6min	264	15.7°	—	260	16.1°	—	267	16.0°	—	262	16.1°	—	263	16.2°	—
	№ 50			№ 51			№ 52			№ 53			№ 54		
0 sek.	300	16.4°	—	500	15.7°	—	450	16.0°	—	450	16.5°	—	450	15.9°	—
15	244.5	—	—	431	—	—	384	—	—	388	—	—	387	—	—
30	224	—	—	399	—	—	355	—	—	355	—	—	361	—	—
45	214.5	—	—	381	—	—	341	—	—	340.5	—	—	347	—	—
60	208	—	—	372.5	—	—	332.5	—	—	331.5	—	—	339	—	—
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	208	—	—	362	—	—	324	—	—	323.5	—	—	330	—	—
105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	202	—	—	357	—	—	321	—	—	321	—	—	328	—	—
135	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	202	—	—	356.5	—	—	320	—	—	320	—	—	327	—	—
165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54.6
180	202	—	65.2	356	—	57.6	319.5	—	—	320	—	—	327	—	—
195	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	202	—	—	356	—	—	319.5	—	—	319.5	—	—	327	—	—
225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	201.5	—	—	356	—	—	319.5	16.2°	—	319.5	—	—	365.5	15.9°	—
255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	201	—	—	355.5	15.9°	—	—	—	—	319.5	16.6°	—	—	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	200.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6min	200	16.4°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) Świeże napełnienie. Doświadczenia Nr. 45—54 z tą samą mieszaniną.
Frische Füllung. Die Versuche Nr. 45 — 54 wurden mit derselben Mischung ausgeführt.

T a b l. Nr. 12.

Doświadcz. Versuch	№ 55 *)			№ 56			№ 57			№ 58			№ 59		
	Czas - Zeit	Cisn. w mm Hg. Druck in mm Hg	t°	100y	Cisn. w mm Hg. Druck in mm Hg	t°	100y	Cisn. w mm Hg. Druck in mm Hg	t°	100y	Cisn. w mm Hg. Druck in mm Hg	t°	100y	Cisn. w mm Hg. Druck in mm Hg	t°
0 sek.	500	16.0°	—	350	15.1°	—	505	15.3°	—	506	16.7°	—	502	15.9°	—
15	412	—	—	283	—	—	422	—	—	424	—	—	416	—	—
30	373	—	—	254	—	—	382	—	—	385	—	—	381	—	—
45	—	—	—	240	—	—	358.5	—	—	359	—	—	358.5	—	—
60	336	—	—	232	—	—	343	—	—	346	—	—	345.5	—	—
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	320	—	—	222	—	—	327	—	—	330	—	—	334	—	—
105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	311	—	—	220.5	—	—	319	—	—	322	—	—	327	—	—
135	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	308	—	—	220	—	—	314	—	—	318	—	—	326	—	—
165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	305	—	—	220	—	74.3	311	—	—	315.5	—	—	326	—	70.1
195	—	16.0°	—	—	—	—	—	—	76.8	—	—	75.4	—	—	—
210	—	—	—	220	—	—	311	—	—	315	—	—	326	—	—
225	—	—	78.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	220	15.5°	—	311	—	—	315	—	—	326	16.3°	—
255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	305	—	—	—	—	—	311	—	—	315	—	—	—	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	304.5	—	—	—	—	—	300	15.5°	—	314.5	16.9°	—	—	—	—
6min.	304	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	№ 60			№ 61			№ 62			№ 63			№ 64		
0 sek.	451	16.0°	—	452	15.7°	—	400	16.2°	—	400	16.1°	—	401	16.2°	—
15	372	—	—	373.5	—	—	328	—	—	330	—	—	328	—	—
30	336	—	—	338	—	—	295	—	—	299	—	—	—	—	—
45	316	—	—	319	—	—	278	—	—	282	—	—	279	—	—
60	—	—	—	309	—	—	268	—	—	273	—	—	—	—	—
75	297	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	—	298	—	—	258	—	—	264	—	—	266	—	—
105	288	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	261.5	—	—
120	—	—	—	293	—	—	254	—	—	261	—	—	—	—	—
135	285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	260	—	—
150	—	—	—	291	—	—	253	—	—	259	—	—	—	—	—
165	283.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	260	—	70.2
180	—	—	—	291	—	71.2	252	—	—	258.5	—	—	—	—	—
195	283	—	—	—	—	—	—	—	74.0	—	—	—	260	—	—
210	—	—	—	291	—	—	252	—	—	258	—	—	260	—	—
225	282.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71.0	260	—	—
240	—	—	—	291	—	—	252	—	—	258	—	—	—	—	—
255	282.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	259.5	16.2°	—
270	—	—	74.6	289.5	—	—	252	—	—	258	—	—	—	—	—
285	282.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	282.5	—	—	—	—	—	251	—	—	258	16.4°	—	—	—	—
6min.	282	16.4°	—	—	16.0°	—	—	16.5°	—	—	—	—	—	—	—

*) Przed doświadczeniem Nr. 55 poddano mieszaninę działaniu wyładowań celem wyłączenia pomiaru „anormalnego“. Doświadczenia Nr. 55—72 z tą samą mieszaniną. Um den „anormalen“ Versuch auszuschliessen wurde das Gemisch vor dem Versuche Nr. 55. der Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen ausgesetzt. Die Versuche Nr. 55—72 wurden mit derselben Mischung ausgeführt.

T a b l. N r. 13.

Doświadc. Versuch	№ 65			№ 66			№ 67			№ 68			№ 69		
	Czas—Zeit	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°	100 y	Ciśn. w mm Hg Druck in mm Hg	t°
0 sek.	350	15.7°	—	350	16.0°	—	301	16.0°	—	301	15.7°	—	250.5	15.9°	—
15	286	—	—	283	—	—	242	—	—	243	—	—	201	—	—
30	259	—	—	255	—	—	220.5	—	—	220	—	—	183	—	—
45	245	—	—	243	—	—	210	—	—	210	—	—	175	—	—
60	237	—	—	235	—	—	204	—	—	204.5	—	—	170	—	—
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	201.5	—	—	—	—	—
90	230	—	—	229	—	—	200	—	—	—	—	—	168	—	—
105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—	—	—	—	—
120	229	—	—	227	—	—	199	—	—	—	—	—	167	—	—
135	—	—	69.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	228.5	—	—	227	—	70.2	199	—	—	199.5	—	—	167	—	66.6
165	—	—	—	—	—	—	—	—	67.8	199.5	—	67.4	—	—	—
180	228	—	—	227	—	—	199	—	—	—	—	—	167	—	—
195	—	—	—	—	—	—	—	—	—	199.5	—	—	—	—	—
210	228	—	—	226.5	—	—	199	16.0°	—	—	—	—	166.5	15.9°	—
225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	199.5	15.7°	—	—	—	—
240	228	15.7°	—	226.5	16.0°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	226	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	№ 70			№ 71			№ 72			№ 73*)			№ 74 **)		
0 sek.	200	16.2°	—	200	16.5°	—	149	16.2°	—	724	15.8°	—	601	15.9°	—
15	162	—	—	162.5	—	—	123	—	—	642	—	—	518.5	—	—
30	149	—	—	149	—	—	113	—	—	600	—	—	478	—	—
45	142	—	—	143	—	—	110	—	—	573	—	—	454	—	—
60	139	—	—	—	—	—	108	—	—	555	—	—	437	—	—
75	—	—	—	139	—	—	—	—	—	540	—	—	—	—	—
90	138	—	—	—	—	—	107	—	—	—	—	—	419	—	—
105	—	—	—	138	—	—	—	—	—	521	—	—	—	—	—
120	138	—	—	—	—	—	106	—	—	—	—	—	410	—	—
135	—	—	62.0	138	—	62.0	—	—	—	508	—	—	—	—	—
150	138	—	—	—	—	—	106	58.0	—	—	—	—	405	—	—
165	—	—	—	138	—	—	—	—	—	500	—	—	—	—	—
180	138	—	—	—	—	—	106	—	—	—	—	—	401	—	—
195	—	—	—	138	—	—	—	—	—	495	15.8°	—	—	—	—
210	138	—	—	—	—	—	106	—	—	—	—	—	401	—	—
225	—	—	—	138	—	—	—	—	—	491	—	—	—	—	66.6
240	138	—	—	—	—	—	106	—	—	—	—	—	401	—	—
255	—	—	—	137.5	16.5°	—	—	—	—	488	—	—	—	—	—
270	137.5	16.3°	—	—	—	—	105.5	16.4°	—	—	—	—	400.5	16.0°	—
285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	486	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	486	15.9	65.7	—	—	—
6min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	486	—	—	—	—	—

*) Świeże napełnienie. Frische Füllung.
 **) Dtto.

Wnioski z wyników doświadczeń.

Z wyników doświadczeń nad rozkładem fosgeny widziemy, że rozkład waha się szeroko w granicach 2—3% około średniej z 25 obserwacji, wynoszącej 14.7%. W niektórych zaś doświadczeniach, jak Nr. 16, 27, 29, wynik reakcyi odbiega od średniej bardzo znacznie: 20.0%, 18.7%, 18.8%.

Blizsze wejrzenie w liczby przekonywa, że wszystkie te wyniki „anormalne“ odnoszą się do tych przypadków, w których użyto świeżego naczynia, bezpośrednio po oczyszczeniu i zlutowaniu przyrządu. Naprowadza to na myśl, że fakty te pozostają w związku z obecnością minimalnych śladów powietrza, jakie pozostały w elektryzatorze, pomimo kilkakrotnego opróżniania rurki i przepłukiwania jej fosgenem.

Widziemy też drugi nieprzewidziany objaw, że po kilku minutach ciśnienie rozkładu dochodzi do punktu najwyższego, potem powoli, ale stale się zmniejsza. Po długich próbach doszedłem do wniosku, że ciekawe to zjawisko zmniejszenia się ciśnienia pozostaje w związku z reakcją wtórną, odbywającą się obok reakcyi głównej. Prowadzi ona do układu niejednorodnego — do wydzielania ciała stałego. Po doświadczeniu, prowadzonym dość długo, ściany rurki Siemensy pokrywają się gwiazdkami ciała krystalicznego, którego ilość stale wzrasta, jednak bardzo powoli.

Początkowo sądziłem, że tworzenie się śladów tego ciała stałego jest wynikiem zanieczyszczeń fosgeny, więc wyteżyłem całą uwagę, aby uzyskać materiał doświadczalny jaknajwyższej czystości. Pomimo tego rezultat był zawsze ten sam. Pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych, oprócz głównej reakcyi rozkładu fosgeny na tlenek węgla i chlor — idzie reakcyja, czy też szereg reakcyi wtórnych, prowadzących ostatecznie do nowego ciała. Przypuszczenie to poparł należycie fakt, że wychodząc z drugiej strony równowagi, t. j. z mieszaniny tlenku węgla i chloru, używałem ciało identyczne z otrzymanem przy rozkładzie fosgeny.

Celem rozpoznania nowego ciała musiałem uciec się do przyrządzenia większej jego ilości, pozwalającej na ilościowe oznaczenie — co ze względu na powolną reakcyę i małe ilości otrzymywanego związku było rzeczą nader znużną.

W tym celu poddawałem działaniu cichych wyładowań elektrycznych fosgen lub równodrobinową mieszaninę tlenku węgla i chloru przez czas dłuższy, dochodzący do kilkudziesięciu lub kil-

kuset godzin. Przytem rozrzedzałem gaz do takiego ciśnienia, w którym wyładowania następowały jednostajnie w całej rurce elektryzatora (ob. str. 1019), a więc do ciśnienia 200—400 mm Hg. Skoro skutkiem syntezy ciśnienie spadło znacznie niżej stanu równowagi, dodawałem nowych porcyi gazu do ciśnienia początkowego. Po pewnym czasie ściany elektryzatora pokrywały się gęsto kryształkami ciała bezbarwnego. Kryształki te układały się na ścianach naczynia tu i owdzie, tworząc niekiedy pięknie wykształcone gwiazdki. Wówczas przecinałem rurkę zapasową na fosgen lub rurki łączące elektryzator z manometrem i gazometrem, przemywałem elektryzator eterem należycie oczyszczonym i świeżo destylowanym nad sodem. Roztwór eterowy zaprawiałem alkoholem i pozostawiałem go krystalizacyi. Wydzielają się wówczas obficie kryształy kamforowej woni. Rozpuszczalność otrzymanego ciała w zwykłych rozpuszczalnikach odpowiedziała w zupełności równolegle badanej rozpuszczalności czystego sześciochloroetanu, pochodzącego od firmy C. A. F. Kahlbauma, oczyszczonego przez sublimacyę.

Produkt otrzymany w elektryzatorze, zarówno jak sześciochloroetan, po lekkim ogrzaniu na szkiełku zegarkowem sublimował się bez jakiegokolwiek pozostałości. Dowodziło to zupełnej czystości preparatu. W przekonaniu tem utwierdziło mię ilościowe oznaczenie chloru:

0.1501 gr substancyi otrzymanej w elektryzatorze z fosgenu dało 0.5472 gr $AgCl$.

Znaleziono: 90.14% Cl

Obliczono z wzoru C_2Cl_6 : 89.86% Cl

0,1489 gr substancyi, otrzymanej w elektryzatorze z mieszaniny równodrobinowej tlenku węgla i chloru dało 0.5444 gr $AgCl$.

Znaleziono: 90.19% Cl

Obliczono z wzoru C_2Cl_6 : 89.86% Cl .

Wynik rozbioru powyższego wskazywał, iż rzeczywiście pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych na fosgen i na mieszaninę tlenku węgla tworzy się czysty sześciochloroetan. O czystości tego produktu przekonywa wynik rozbioru wraz z tą okolicznością, że był on raz tylko przekrystalizowany i poddany analizie.

Wynik ten jest bardzo interesujący i rzuca światło na mechanizm reakcyi, lecz zarazem dowodzi, że fosgen do doświadczeń dy-

namicznych pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych nie jest tak odpowiedni jak początkowo można było przypuszczać, bo reakcja $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ zamąca się reakcją uboczną syntezy C_2Cl_6 .

Wyłączając te doświadczenia, które — z wyżej wymienionego powodu — wykazują przebieg anormalny i ustawiając je wedle wzrastającego ciśnienia, uzyskujemy następujące zestawienie:

Tabl. Nr. 14.

Nr. doświadczenia Nr. des Versuches	Ciśnienie początkowe Anfangsdruck	Stopień dysocjacji Dissociationsgrad
6	199	14.0
23	200	15.7
24	200	17.7
25	200	17.2
2	230	13.9
1	235	14.5
13	250.4	12.5
14	250	13.2
17	250.5	16.3
18	250	17.2
19	250	16.0
21	250	16.2
22	250	16.2
20	251	16.7
15	256	13.2
4	257	13.6
3	258	13.5
11	275.5	12.7
12	276.5	12.6
9	300	12.3
10	300	12.6
29	301	15.2
5	386	14.9
7	401	17.8
8	402	13.9

Średnio — Mittel: 14.7%

Z 25-iu doświadczeń powyżej zestawionych wynika, że fosgen ulega pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych rozkła-

dowi na tlenek węgla i chlor w ilości 14.7% (średnio), chociaż przypuszczać należy, że cyfra ta jest raczej za mała, gdyż według wszelkiego prawdopodobieństwa już w fazie ustalenia się równowagi następuje synteza C_2Cl_6 .

Wyniki doświadczeń z syntezą fosgenu nie wykazują nawet tej stałości, jaka cechuje wyniki doświadczeń nad jego rozkładem. Okazuje się, że synteza fosgenu odbywa się samorzutnie, nawet w ciemności. Stąd też „stopnie syntezy“ w miarę postępu czasu, wpływającego między jednym a drugim doświadczeniem, stale maleją. Widoczne to z seryi doświadczeń Nr. 36—44, 46—54, 55—72.

Najwyższy stopień syntezy: 78.0% wykazuje doświadczenie Nr. 55, przeprowadzone z mieszaniną, poddaną działaniu cichych wyładowań elektrycznych, o ile możności bezpośrednio po jej otrzymaniu. Doświadczenie jednak w tych warunkach nastęczało trudności, gdyż świeża mieszanina, zwłaszcza po zetknięciu się ze ścianami rurki Siemens, stosunkowo bardzo szybko ulegała kontrakcyi.

W każdym razie widoczne z seryi doświadczeń przytoczonych, że „stopień syntezy“ ekstrapolowany, na przypadek użycia mieszaniny idealnie trwałej, nie wiele wybiegałby ponad 80%, co dość dobrze zgadzałoby się ze stopniem dysocjacji fosgenu, wynoszącym średnio około 15%, lub raczej więcej niż 15%, o ile uwzględni się kontrakcyę z powodu syntezy sześciochloroetanu.

Jako dalszą obserwacyę zaznaczyć należy, że mieszanina chloru i tlenku węgla (Dośw. Nr. 31 i 32) nie wykazuje należytego minimum, odpowiadającego równowadze, lecz przebiega powoli i stale w dół. Należyte minimum otrzymałem dopiero z mieszaniną, przyrządzoną przez pyrogenetyczny rozkład fosgenu. Obecność śladów powietrza przy nienależytem opróżnieniu rurki przed pierwszym jej wypełnieniem, lub rozmyślne dopuszczenie śladów powietrza (Dośw. Nr. 34), obniża stopień syntezy.

Wpływ napięcia na stan równowagi.

Jedną z ważnych kwestyi, jaką spodziewałem się rozwiązać na przykładzie fosgenu, było stwierdzenie, — czy stan równowagi zależy od napięcia lub, w warunkach niezmiennych, od natężenia prądu użytego do rozbrojeń; a także, jeżeli jest ta zależność, to jakie są jej stosunki ilościowe.

Stwierdzenie faktu, że równowaga zależy od warunków elektrycznych, przemawia za hipotezą Mosera i Isgarischewa. Wynik ujemny świadczyłby natomiast, że ciche wyładowania elektryczne działają identycznie ze światłem ¹⁾, t. j. przyspieszają katalitycznie postęp reakcyi obustronnych do równowagi termicznej.

Jakkolwiek z powodu zamącenia reakcyi głównej syntezą sześciochloroetanu zależność powyższa przeprowadzić się nie daje w sposób zupełnie ścisły, przecież, jak to wskazuje tabela załączona niżej, udało się stwierdzić, że napięcie lub, w równych warunkach oporu, natężenie użytego prądu wpływa na położenie równowagi systemu fosgenowego, chociaż w małym stopniu.

Tabl. Nr. 15.

Napięcie w woltach Spannung in Volt	Cisnienie w mm Hg Doświad. Nr. 2. Druck in mm Hg Versuch Nr. 2.	Cisnienie w mm Hg Doświad. Nr. 10. Druck in mm Hg Versuch Nr. 10.
10000	261.8	338.0
6200	260.3	337.0
10000	261.5	337.7
6200	259.7	336.6
5200	258.9	335.8
10000	260.0	336.9

Doświadczenia prowadzone były w ten sposób, że pomiędzy każdym odczytaniem poddawałem układ działaniu wyładowań zaledwie 30 sekund. Dłuższe działanie, ze względu na wybitną zmianę ciśnienia skutkiem syntezy sześciochloroetanu, okazały się nieodpowiednie. Odczytywanie stanów manometru odbywało się zawsze w ten sposób, że działanie prądu przerywałem, i zmieniałem ciecz okładkową celem należytego ustalenia temperatury. Śledzenie zmiany równowagi podczas zmiany napięcia w czasie działania rozbrojeń dawały zgoła mylne rezultaty z powodu t. zw. „elektrostrykyi“.

Określam tą nazwą zjawisko notowane czasami ubocznie przez badaczy, zajmujących się chemicznem działaniem cichych wyłado-

¹⁾ Że równowaga fosgenowa nie zależy od naświetlenia stwierdzone zostało dopiero w r. 1907 przez F. Weigerta. Ueber chemische Lichtwirkungen I. Ann. d. Phys. 24. 55. (1907).

wań elektrycznych na układy gazowe. Polega ono na tem, że przy włączeniu prądu wysokiego napięcia ciśnienie gazu nagłe wzrasta nieznacznie, a po wyłączeniu prądu z powrotem powraca do pierwotnego stanu. Davies ¹⁾ studyując układ amoniaku, wspomina tylko ogólnie o tem zjawisku w tych słowach: „należy zaznaczyć, że w chwili włączania prądu, tak przy amoniaku, jakoteż przy mieszaninie azotu i wodoru, następuje nagła zmiana ciśnienia, która pochodzi prawdopodobnie od podwyższenia temperatury“. Tłumaczenie zjawiska zmianą temperatury wydaje się najmniej prawdopodobne.

Ehrlich i Russ obserwują również to zjawisko przy działaniu cichych wyładowań elektrycznych na powietrze i starają tłumaczyć je ubocznie wzrostem temperatury.

W obserwacjach, podanych w rozprawie niniejszej, „elektrostrykcyja“ nie wpływa na wyniki obliczeń, gdyż wszelkie odczytowania robiłem przy wyłączeniu prądu.

W doświadczeniach nad fosgenem i mieszaniną tlenku węgla i chloru wielkość owej nagłej zmiany ciśnienia wynosiła 1—2 mm.

Z szeregu pomiarów stwierdziłem następującą zależność „elektrostrykcyi“ od ciśnienia gazu i napięcia prądu: im wyższe ciśnienie gazu poddanego rozbrojeniom i napięcie użytego prądu, tem większa jest „elektrostrykcyja“.

Wpływ ciśnienia na rozbrojenia w fosgenie i mieszaninie chloru i tlenku węgla.

Przy sposobności doświadczeń nad działaniem cichych wyładowań elektrycznych na fosgen lub na równodrobinową mieszaninę chloru i tlenku węgla w różnych ciśnieniach początkowych zauważyłem ubocznie następujący wpływ ciśnienia.

Rozbrojenia jednostajne w fosgenie, jakich wymagałem do doświadczeń, uzyskiwałem w napięciu około 10.000 V. tylko wtedy, gdy ciśnienie gazu nie przenosiło 480 mm Hg. Przy zwiększaniu ciśnienia około 510 mm rozbrojenia ustawały zupełnie.

Przy użyciu napięcia niższego niż 8500 V. ciśnienie najwyższe dla uzyskania ciągłości rozbrojeń było niższe i wynosiło około

¹⁾ Davies. loc. cit.; również Le Blanc i Davies Z. f. Elektr. 14. 613 (1908).

370 mm, a ciśnienie, pod którym rozbrojenia ustawały w zupełności, wynosiło około 380 mm Hg.

W ciśnieniach niskich, 80—100 mm, różnica owych dwu ciśnień zacierała się, przyczem rozbrojenia z „mrówkowych“ stawały się mgliste, podobne do rozbrojeń w rurkach Crookes'a.

W doświadczeniach z mieszaniną chloru i tlenku węgla zauważyłem, że można uzyskiwać w niej rozbrojenia w znacznie większych granicach ciśnień niż to było możliwe przy fosgenie. A więc dla uzyskania rozbrojeń jednostajnych w świeżej mieszaninie przy użyciu zwykle stosowanego napięcia, wynoszącego około 10.000 V., (w tej samej rurce Siemens'a, której używałem do rozkładu fosgeny) ciśnienie nie mogło być wyższe nad 760 mm Hg. Rozbrojenia zaczynały się natomiast pod ciśnieniem wynoszącym nawet więcej niż 800 mm Hg.

Z tego powodu w tablicach Nr. 3—9 niema doświadczeń pod ciśnieniem wyższym niż 480 mm Hg, a w tablicach Nr. 9—13 niema doświadczeń pod ciśnieniami powyżej 800 mm Hg.

Dane, tam przytoczone, nie mają znaczenia ogólnego, gdyż oczywiście zależą od wymiarów i rodzaju elektryzatora, dowodzą jednak, że istnieje ścisła zależność pomiędzy ciśnieniem najwyższym, pod którym można wywołać rozbrojenia, a pomiędzy naturą gazów poddawanych działaniu effluwium.

Zestawienie wyników.

1. Pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych fosgen ulega częściowemu rozkładowi (około 15%) na tlenek węgla i chlor pod wpływem długotrwałych wyładowań tworzy się prócz tego sześciochloroetan.

2. Pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych na równodrobinową mieszaninę tlenku węgla i chloru tworzy się częściowo (około 80%) fosgen; w dalszym działaniu wyładowań tworzy się sześciochloroetan.

3. Ślady powietrza w rozkładzie fosgeny podwyższają stopień dysocjacji, a w jego syntezie obniżają stopień syntezy.

4. Napięcie prądu, użytego do wywołania rozbrojeń wpływa w małym stopniu na położenie stanu równowagi. Wpływa ono w ten sposób, że podwyższenie napięcia przesunęwa równowagę w kierunku rozkładu, obniżenie w kierunku syntezy.

5. Podczas działania cichych wyładowań elektrycznych na fosgen lub równodrobinową mieszaninę tlenku węgla i chloru daje się zauważyć t. zw. elektrostrykcyę, która jest tem znaczniejszą im wyższe jest ciśnienie gazu i napięcie prądu.

Badania opisane w niniejszej rozprawie, wykonałem w I instytucie chemicznym uniwersytetu we Lwowie. Dyrektorowi tego instytutu, p. St. Tołłoczce, winien jestem serdeczne podziękowanie za dostarczenie mi środków do wykonania tej pracy. Równie gorąco dziękuję za wskazówki i rady.

ZUSAMMENFASSUNG.

Kasimir Kling:

Ueber die Zersetzung und Synthese des Phosgens unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladungen.

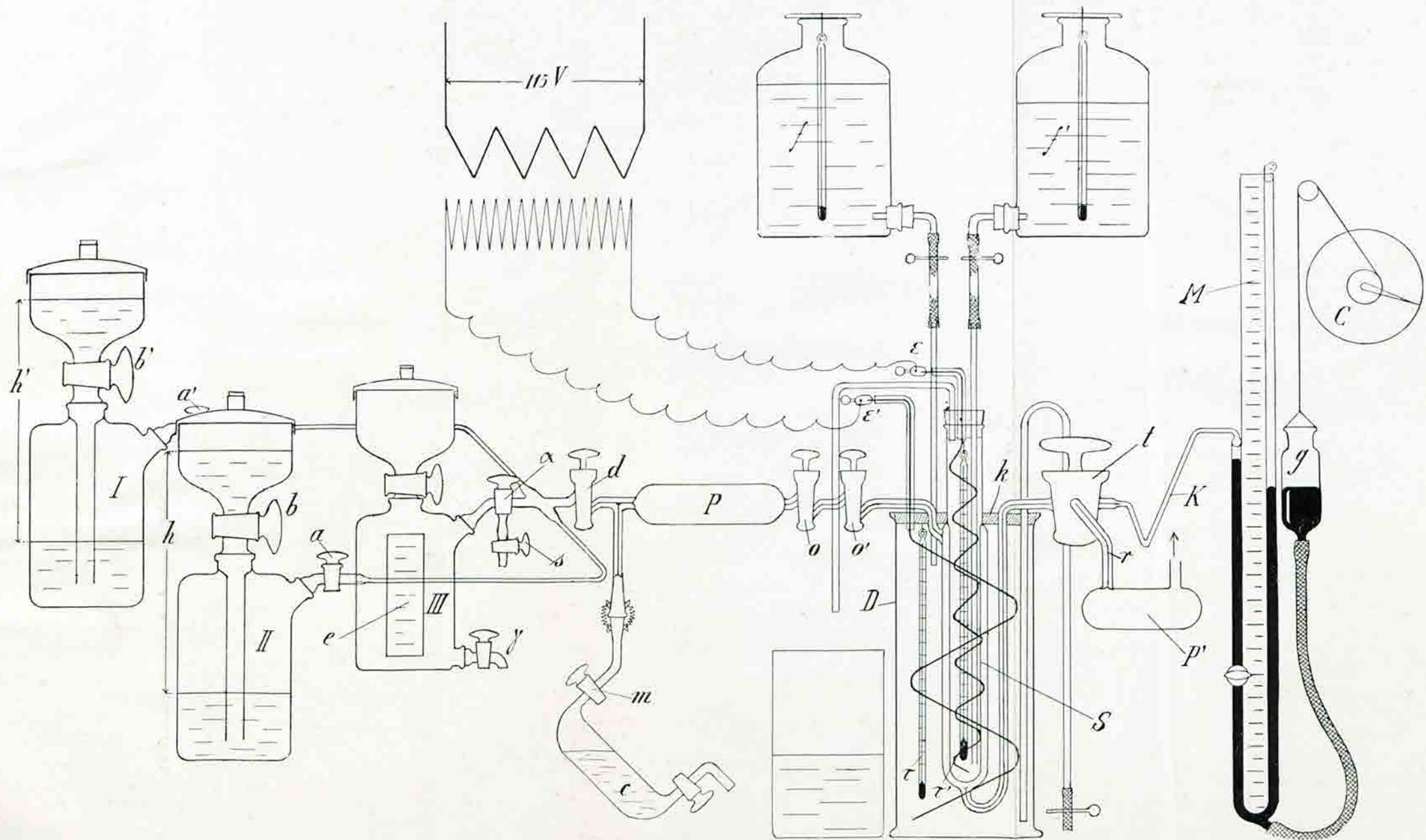
Angemeldet 9. IV. 1913.

Vorgelegt von Z. Weyberg.

Die Analogie zwischen der photochemischen Wirkung und derjenigen der stillen elektrischen Entladungen war in letzten Zeiten Gegenstand der vielseitigen Diskussionen. Von mehreren Ansichten treten auf den ersten Plan zwei widersprechende, diejenige von A. Moser und N. Isgarischew einerseits und A. Smith und A. H. W. Aten andererseits.

Wenn wir die bisher unentschiedene Angelegenheit des ungewein komplizierten Mechanismus der Reaktion der elektrischen stillen Entladungen unerwähnt lassen, so möchten wir nur die Ansichten der Wirkung derselben von Moser und Isgarischew denjenigen von Smith und Aten gegenüberstellen. Die erstgenannten schreiben derselben eine rein elektrische Wirkung zu, während die anderen annehmen, dass die Wirkung des Lichtes und der stillen elektrischen Entladungen dieselbe ist und führen die Reaktion zu demselben Gleichgewichtszustand.

Erschwerend auf die Erklärung dieser Angelegenheit wirkt ein Mangel von einem genügenden experimentellen Material. Es gibt nur wenige Reaktionen unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladungen, welche dynamisch untersucht wurden. Die Reaktio-



Rycina tablicowa.

nen, die sich für obgenannte Untersuchungen eignen sollten, müssten Produkte liefern, welche in weiterem Verfolge nicht der Einwirkung der Entladungen unterfallen können, so dass die Hauptreaktion durch die sekundären Reaktionen beeinflusst würde. Das best untersuchte System ist dasjenige von Davies¹⁾: $2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Elektr.}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

Moser und Isgarischew schreiben in dieser Angelegenheit folgendes: „Ueber die Lage des elektrischen Gleichgewichtes und die Abhängigkeit desselben von den einzelnen Versuchsbedingungen ist zurzeit nur wenig bekannt. Es schien uns daher von Interesse, die elektrischen Gleichgewichte für einige andere Reaktionen wie z. B. 1) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$; 2) $2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$; 3) $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$; 4) $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 5) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ zu untersuchen“. Die genannten Herren haben de facto obgenannte Systeme vom dynamischen Standpunkte zu untersuchen versucht, die erhaltenen Resultate beweisen jedoch, dass die Wahl der Reaktionen nicht besonders glücklich war, und nur die erstgenannte — das System CO_2 — teilweise den Bedingungen entsprach, obzwar anzunehmen war, dass der Sauerstoff durch teilweise Ozonisation das Gleichgewicht stören wird.

Das System HCl entsprach nicht den Bedingungen. Durch Verschiebung des Gleichgewichtes in synthetischer Richtung erhält man erst bei sehr hohen Spannungen eine teilweise Zersetzung der HCl mit so geringer Ausbeute an den einzelnen Komponenten, dass dieselben kaum analytisch festzustellen sind.

Das System SO_3 wird durch Ausscheidung von festem Körper inhomogen.

Das Deaconsche System wird durch Sekundärreaktionen kompliziert. Dasselbe wurde gleichfalls bei der Reduktion von CO_2 durch Wasserstoff, die Bildung von Formaldehyd, Ameisensäure und anderer Kondensationsprodukte, konstatiert.

Mit Rücksicht auf die von Moser u. Isgarischew erwähnten Schwierigkeiten eine entsprechende Reaktion ausfindig zu machen, entschloss ich mich, in der Hoffnung auf Erfolg, eine bereits mehrmals photochemisch untersuchte Verbindung — das Phosgen dynamisch zu untersuchen.

Es ist bereits bekannt, dass auf das Chlor dunkle elektrische Entladungen vollständig unwirksam sind—so, dass wenigstens eine Komponente des Phosgens intakt bleibt. Bezüglich der anderen Kom-

¹⁾ Z. f. ph. Ch. 64 657 (1908).
Kling.

ponente, des CO, wurde seinerzeit¹⁾—allerdings nur qualitativ konstatiert, dass dieselbe bei langwieriger Wirkung elektrischer Entladungen einer teilweisen Aenderung, höchstwahrscheinlich in Kohlensuboxyd — unterfällt. Trotzdem haben jedoch Moser und Isгарischew bei deren Untersuchungen des Systems CO₂ positive Resultate erhalten. Ferner ist es möglich die genannte Reaktion, mit Rücksicht auf eine molekulare Aenderung, manometrisch genau zu verfolgen so, dass ich Hoffnung hegen konnte im System Phosgen ein passendes Beispiel zur Klärung der Angelegenheit zu finden. Wie aus folgendem zu ersehen sein wird — entspricht trotzdem das System Phosgen nicht vollständig den Bedingungen einer Reaktion welche nur einzig unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen verläuft. Es findet eine destruktive Einwirkung von Chlor auf CO statt, so, dass ganz unerwartete Verbindungen von Cl mit dem Kohlenstoff—ohne Sauerstoff—entstehen. Durch diese sekundäre Reaktionen, welche sich einer genauen dynamischen Untersuchung entziehen, wird die genannte Reaktion unerwünscht kompliziert.

Bereits die Natur der Reaktion, welche einer photochemischen sehr nahe steht, liess durch Analogie die Vermutung aufkommen, dass zwecks Erzielung eindeutiger Resultate eine vollständige Entfernung von Spuren von Luft und Wasserdampfbeimengungen von besonderer Wichtigkeit sein wird, weil dadurch die Reaktion sehr stark beeinflusst wird. Ich liess deswegen keine Vorsicht ausser Acht um mit vollständig reinen und trockenen Gasen zu operiren, was besonders bei der Synthese sehr grosse Schwierigkeiten bot und erst nach langen und mühseligen Versuchen gelang. Mit Rücksicht darauf werde ich mir gestatten die Methoden meiner Versuche etwas ausführlicher zu beschreiben, worauf ich erst die dynamischen Vermessungen und Resultate der Hauptreaktion anführen werde. Die Nebenreaktionen werde ich nur streifen, nachdem dieselben der Stoff meiner nächsten Publikation werden sollen.

Die Vorbereitung der Stoffe:

1. *Phosgen*. Einen Teil der Versuche habe ich mit einem nach der Erdmannschen²⁾ Reaktion durch Einwirkung von rauchen-

¹⁾ Brodie. *Annal. de chim. et de phys.* (5) 17. 143 (1879); auch Berthelot. *Essai de mecanique chimique* 2. 379 (1873).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26. (1893) 1990.

der Schwefelsäure auf Kohlenstofftetrachlorid (von C. A. F. Kahlbaum) hergestelltem Phosgen durchgeführt. Anlässlich mancher Messungen, besonders der anfänglichen, war ich gezwungen das auf obige Weise hergestellte Phosgen bis zu 14 Mal zu rektifizieren, da die Annahme nahe lag, dass manche Abweichungen vom normalen Gange der Reaktion in einem gewissen Zusammenhange mit der Reinheit der Präparate stünden. Allerdings stellte es sich heraus, dass der anormale Verlauf der Reaktion einerseits durch die unregelmässige Einwirkung des elektrischen Agens, anderseits durch die Reaktion selbst verursacht wurde. Die weiteren Versuche wurden mit einem verflüssigten Präparat (von C. A. F. Kahlbaum, Berlin), durchgeführt, welches 5 — 6 Mal fraktioniert wurde, wobei darauf geachtet wurde, dass die Apparate durch Glas verbunden waren und das Destillat mit chemisch reinem Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

2. *Chlor.* Einen Teil der Versuche führte ich aus mit einem Chlor, welches aus chemisch reinem, entwässertem Kupferchlorid durch Glühen in einem Jenaer Glasrohr erhalten wurde. Zwecks Befreiung desselben von jeder Spur von eventuell vorhandenem HCl leitete ich dasselbe durch ein mit einigen feuchten Glaskugeln gefülltes Glasrohr und trocknete es nachträglich durch Leiten durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, um es schliesslich in einem Gasometer über chemisch reiner Schwefelsäure (E. Merck $d=1,83$) aufzufangen. Ins Reaktionsrohr wurde das Chlor durch ein mit P_2O_5 gefülltes Glasrohr geleitet, so, dass auf obige Weise jede Spur von Feuchtigkeit unbedingt entfernt wurde. Schliesslich wurde das Gasometer mit einigen Schichten schwarzen Papiers—wie letzteres zum Verpacken von Bromsilberplatten verwendet wird — belegt um eine eventuelle Einwirkung von Chlor auf die zur Abdichtung des Gasometers verwendeten Spuren von Vaseline zu verhüten. Zu einer Reihe weiterer Versuche wurde ein nach Gräbe¹⁾ durch Einwirkung von chem. reiner HCl auf reines $KMnO_4$ erhaltenes Chlor verwendet. Die Herstellung desselben wurde in einem kleinem Glaskolben vorgenommen, um nur geringe Luftquanten aus demselben zu vertreiben. Bevor das Chlor ins Gasometer geleitet wurde, wurden Gasquanten, welche das 20 — 30 fache des Luftquantums des Kolbens betragen durchgelassen, bis eine kleine Probe (50 cm^3 Chlor)

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35 (1902) 43.

von Aetzkali in einem kalibrierten Eudiometer spurlos absorbiert wurde.

3. *Kohlenoxyd* wurde nach der Rayleigh'schen¹⁾ Methode—durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf eine Lösung von Natriumformiat in Wasser—erhalten. Dabei wurde ein luftfreies, ausgekochtes Wasser verwendet. Die Reaktion fand in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Kolben statt. Im sonstigen war der Apparat teilweise gelötet, teilweise durch Crooks'schen Kitt abgedichtet. Die Luft wurde wie oben durch das Gas entfernt — das Gas schliesslich in kleinen Waschflaschen mit KOH und alkalischer Lösung von Pyrogallussäure gewaschen, mit Phosphorsäure getrocknet und in einem Gasometer über Schwefelsäure (Merck $d=1,83$) gesammelt. Zwischen Gasometer und Kolben wurde ein Glasrohr in Form des Buchstaben T eingelötet um das plötzlich sich entwickelnde überschüssige Gas direkt entfernen zu können, so, dass das Gas, welches ins Gasometer geleitet wurde, nur vorsichtig hergestelltes und gereinigtes sein konnte. Der Druck des sich entwickelnden Gases war konstant, etwas höher wie der atmosphärische und betrug ca 2 — 3 cm Schwefelsäurehöhe, was durch genaue Beobachtung des Säureniveaus im inneren Rohr des Gasometers leicht einzuhalten war.

4. *Die aequimolekulare Mischung von Chlor und Kohlenoxyd.*

a) Die Mischung gleicher Volume von Chlor und Kohlenoxyd bei konstantem Druck.

Die Mischung gleicher Volumina von CO und Chlor unter gleichen Druckverhältnissen fand folgenderweise statt: Das Gasometer III (s. Tafelabbildung) füllte ich vollständig mit einer, zwecks Befreiung von Luft, auf 200° C. erhitzten Schwefelsäure, bis letztere frei in ein in der Nähe angebrachtes Gefäss durch einen Dreiweghahn *a* in der Stellung \rightarrow und Oeffnung des Hahnes *s* floss. Nachdem die Hähne *s*, *a*, *a'* geschlossen, und der Hahn *d* geöffnet wurde, pumpte ich die Luft aus dem Röhrchensystem aus. Nachher wurden die Hähne *a* u. *b* geöffnet, die Capillären *a'* — *a*, *a* — *d*, *a* — *a* mit Chlor gefüllt. Dies wurde 5—6 Mal wiederholt. Nachdem der Hahn *a* in Position T eingestellt wurde, wurde das trockne und luftfreie Chlor in das kalibrierte Gasometer III eingeführt, wo-

¹⁾ Z. f. ph. Chem. 42. (1903) 170.

bei der Abflusshahn γ vorher geöffnet wurde. Nachdem letzterer geschlossen wurde, stand das Chlor unter einem Druck der Schwefelsäuresäule h im Gasometer II. Jetzt wurde aus den Capillaren das Chlor entfernt, analog mit Kohlenoxyd gefüllt und nachher ins Gasometer III gefüllt, wobei ich darauf geachtet habe, dass der Druck h' im Gasometer I gleich wäre demjenigen h im Gasometer II. Die auf obige Weise hergestellte Mischung im Verhältnis 1:1 lies ich eine zeitlang durch die Capillaren streichen zwecks Ausgleichung und füllte nachher mit derselben das Siemens'sche Rohr S.

b) Pyrogenetische Zersetzung von Phosgen. Nach mehrmaligen Versuchen mit der sub *a*) erwähnten Mischung konstatierte ich, dass trotz der grössten Vorsicht in der Gasbereitung, mit jeder frischen Gasportion die Reaktion einen anderen Verlauf nahm, was die Vermutung aufkommen liess, dass die auf obige Weise hergestellte Mischung verschiedene, grössere oder kleinere Anteile von Beimengungen — wahrscheinlich Luft, enthielt. Mit Rücksicht darauf, verwendete ich zu den weiteren Versuchen eine Mischung von CO und Chlor, erhalten durch eine pyrogenetische Zersetzung von Phosgen. Diese experimentell leichter durchzuführende Methode lies die Vermutung aufkommen, dass die Resultate, mit Rücksicht auf die Sicherheit ohne fremde Beimengungen arbeiten zu können, günstiger ausfallen werden. Die späteren Versuche bestätigten diese Annahme. Nach Versuchen von Bodenstein u. Dunant¹⁾ wird Phosgen über Temperaturen von 800° C. vollständig zersetzt, wobei, bei Anwendung von Röhren des „kaltwarmen“ Systems eine aequimolekulare Mischung von CO + Cl₂ entsteht. Zwecks Erhaltung der Mischung leitete ich Phosgen durch eine Capillare von entsprechendem Querschnitt so, dass das Gas sich im langsamen Strom durch dieselbe durchzwingen musste. Die Geschwindigkeit des Durchflusses der Gase konnte durch Unterbringung des Gefässes mit Phosgen in verschieden warmen Bädern teilweise reguliert werden. Aus der Capillare wurde das Gas in den kaltwarmen Ofen geleitet. Der Ofen bestand aus einem Quarzrohr, welches in der Mitte plötzlich in eine Capillare vom 1 mm Durchmesser verjüngt wurde. Der weitere Rohrteil wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt, während die Capillare mit einem Wasserkühler um-

¹⁾ Z. f. ph. Chem. 61. (1908) 437.

geben war. Das Ende der Capillare wurde an das Glasgasometer, welches mit H_2SO_4 gefüllt war, vermittels des Crookse'schen Glaskittes angekittet. Zwischen Ofen und Gasometer wurde eine kleine auf $-20^{\circ} C.$ abgekühlte Waschflasche eingelötet.

Nachdem der Dreiweghahn des Gasometers mit dem Abzuge verbunden wurde, spülte ich den Apparat 2 — 3 Stunden mit dem Gas, worauf ich nach passender Hahnstellung das Gas in das Gasometer treten liess. Der Ofen wurde auf eine Temperatur von $+900^{\circ} C.$ mit Hilfe des elektrischen Stromes erhitzt, während ich in der gekühlten Waschflasche keine Spur von verflüssigtem Phosgen bemerken konnte so, dass ich auf diese Weise eine Mischung von $CO+Cl_2$ in idealer Reinheit erhielt.

Die Mess-Vorrichtung (s. Tabellenzeichnung) bestand aus folgenden Teilen:

1. *Das Siemens'sche Rohr S*, bestand aus genau centrierten Doppelwänden und diente zur einheitlichen Einwirkung des Effluwiums. Als Belag verwendete ich 10% wässrige Lösung von Natriumsulfat, welche durch eine Reservelösung von einer entsprechenden Temperatur in den Flaschen *f* und *f'* ersetzt werden konnte. Der Stopfen *k* und der obere Teil des Siemens'schen Rohres wurde mit einer Paraffinschicht zwecks Isolation belegt. Einer der wichtigsten Bestandteile des Apparates war der Dreiweghahn *t*, welcher das Siemens'sche Rohr mit dem Manometerrohr *M* verbunden hat. Nachdem die gewöhnlichen Dreiweghähne trotz des genauesten Schliffes sich als nicht zweckentsprechend herausstellten, wurde ein Hahn von einem Durchmesser von 3 *cm* verfertigt¹⁾, welcher eine genaue Messung zuliess, wobei als passendes Schmiermittel sich der Ramsay'sche Kautschuk Kitt erwies. Im Inneren des Siemens'schen Rohres und im äusseren Glas befanden sich zwei Glasthermometer τ und τ' . Die Elektroden des hochgespannten Stromes habe ich aus Nickeldraht verfertigt, während die elektrischen Klammern ϵ und ϵ' mit abgerundeten Rändern, zwecks Vermeidung von Spitzenentladungen verfertigt wurden. Durch das Rohr *r* und eine entsprechende Einstellung des Hahnes *t* konnte der Apparat mit einer Wasserluftpumpe entleert werden. Das Phosphorperoxydrohr *P* und die Schwefelsäurewaschflasche verhinderte den Zutritt der Feuchtigkeit.

¹⁾ Mit grosser Sorgfalt gefertigt durch R. Goetze in Leipzig.

Das Siemens'sche Rohr wies folgende Dimensionen auf: Länge = 18.8 *cm*, äusserer Durchmesser: 3.1 *cm*, Volum: 31.2 *cm*³, freier Raum zwischen den Wänden: 1.8 *mm*.

2. *Das Manometer M* war ein zweiarmliges Quecksilbermanometer mit einer Reservebirne *g*, welche sich genau durch eine kleine Rolle mit Zeiger einstellen liess. Das Quecksilber als manometrische Flüssigkeit musste mit Rücksicht auf das Chlor mit einer 1 *cm* Schicht chemisch reiner Schwefelsäure bedeckt werden. Der Raum vom Siemens'schen Rohr *S* bis zur Oberfläche der Säure im Manometer *M* ist als, der Einwirkung von Strömen nicht ausgesetzt, „toter Raum“ möglichst von kleinsten Dimensionen. Das erreichte ich durch Einstellung von der Säure im Manometer auf die möglich grösste Höhe und durch Wahl einer möglichst geringen Capillare (< als 1 *mm*).

3. *Reservegefäss*. Das Phosgen war in einer „Ente“ *c*, welche allgemein zur Verflüssigung von SO₂ verwendet wird, die Mischung CO+Cl₂ im Glasgasometer III untergebracht. Zwischen den Reservegefässen und dem Siemens'schen Rohr war ein Phosphor-pentoxydrohr eingelötet. Durch passende Hahnstellung konnten synthetische und analytische Experimente, ohne den Apparat jedesmal auseinandernehmen zu müssen, durchgeführt werden.

Die elektrischen Vorrichtungen. Als Quelle des hochgespannten Stromes habe ich anfänglich eine Induktionsspule von einer Funkenlänge ca 10 *cm* benützt, wobei ich den Primärstrom aus einer Akkumulatorenbatterie durch einen Federunterbrecher unterbrochen hatte. Sowohl der Feder- wie auch der Quecksilberunterbrecher haben sich als ungeeignet erwiesen, im ersteren Falle mit Rücksicht auf die Ungleichmässigkeit der Wirkung, im zweiten wurde nach einer gewissen Zeit das Quecksilber zerstäubt, wodurch die Wirkung gleichfalls ungleichmässig wurde. Bessere Resultate wurden mit Hilfe eines kollektorartigen, durch einen Elektromotor betriebenen Unterbrechers, welcher für den betreffenden Zweck eigens konstruiert wurde, erzielt. Letzterer bestand aus einem Ebonitcylinder mit vier Kupfereinlagen, welche mit einem Pol der Stromquelle verbunden waren. Der Cylinder rotierte im Gefäss mit flüssigem Paraffinöl. Die Bürsten, welche tangential zum Umfange des Cylinders angebracht wurden und mit dem zweiten Pol der Stromquelle verbunden waren, unterbrachen den Strom 2 — 4 mal auf jede Umdrehung, jenachdem dieselben miteinander metallisch ver-

bunden waren oder nicht. Die Tourenzahl der Umdrehungen der Axe wurde durch einen mit letzteren verbundenen Tourenzähler angegeben. Die Versuche mit einem niedergespanntem Strom führten zu keinem Resultat, nachdem die frische Abdrehung des Kollektors in hohem Maassstabe den Verlauf des Reaktionsganges beeinflusst hatte (S. Tab. Nr. 1 des polnischen Textes). Bessere Resultate erhielt ich erst bei Anwendung eines 220—voltigen Stromes. Die Ungleichmässigkeit des Stromes bei Verwendung eines frisch abgedrehten Kollektors dürfte wahrscheinlich durch die Bildung einer Oxydschicht auf den gleitenden Metallflächen verursacht worden sein. Der Widerstand derselben, bei Verwendung eines hochgespannten Stromes, kam nicht so sehr zur Geltung wie bei einem niedergespanntem Strome.

Die Versuche führten zum Erfolg erst nachdem ich den Strom aus der elektrischen Zentrale entnommen hatte. Die Kurve der Spannungsaenderungen zeigte, dass dieselben zwischen 112 — 115 Volt variieren, im übrigen jedoch genügen einen genügend gleichmässigen, hochgespannten Strom zu erhalten. Um genügend gleichmässige Entladungen im Siemens'schen Rohr zu erhalten musste ich einen kräftigen Strom von 12 — 15 Amp. verwenden, wodurch jedoch der Induktionsapparat zu wärmen begann und eine Unterbrechung der Arbeit eintreten musste.

Schliesslich habe ich den Induktionsapparat durch einen Transformator ersetzt. Den inneren Kern des Induktionsapparates umgab ich mit einem Ringe aus 2 — 3 *kg* weichen Eisendrahtes, welchen ich durch Eintauchen in Paraffin mit einer Isolationsschicht versehen hatte. Die Kühlung des Transformators wurde einerseits durch ein, durch den Kern durchgeführtes, mit Wasser gekühltes Kupferrohr, andererseits durch einen Ventilator besorgt. Auf obige Weise konnte ich praktisch unbegrenzt lange arbeiten. Zum Betriebe des Transformators benötigte ich eine Stromstärke von 2 — 2.5 Amp. gegen 12 — 15 Amp. zum Betrieb des gleichgrossen Induktionsapparates.

Die Spannung auf den Belegen des Elektrisateurs wurde durch einen für den betreffenden Zweck speziell hergestellten Braun'schen Elektrometer gemessen.

Die Kalibrierung des Apparates wurde folgenderweise durchgeführt. Eine auf hohes Potential geladene Batterie von Leidenerflaschen wurde mit Hilfe eines gleichmässig dicken, trockenen Holzstabes durch Herstel-

lung einer Verbindung mit dem Erdboden entladen. Der ganzen Länge des Stabes nach wurden 9 Hacken (0 — 8) (s. Fig. 3 des polnischen Textes) möglichst gleichmässig angebracht. Die Batterie blieb gleichmässig gespannt und wurde darauf geachtet, dass die Folien des Exner'schen Elektroskops, welches mit einem beliebigen, aber während der Versuchsdauer bleibendem Punkte des Stabes verbunden war, dieselbe Ablenkung zeigten. Mit einem gewöhnlichen Braun'schen Elektrometer, welches mit einer Krüger'schen Batterie von einer Skala bis 3000 V. verglichen wurde, wurden die teilweisen Potentialabfälle bestimmt. Dieselben betragen für den Teil des Stabes 0 — 2 : 2000 V., 2 — 4 : 2500 V., 4 — 6 : 3000 V., 6 — 8 : 2500 V. Nachdem das nichtkalibrierte Elektrometer mit den beiden Stabenden verbunden wurde, erhielt ich auf der Skala eine Ablenkung genau entsprechend: 10 000 V. Die anderen Punkte der Skala wurden auf analoge Weise erhalten.

Die Art der Versuchsführung: Das Siemens'sche Rohr wurde mit dem zu untersuchendem Gas ausgefüllt, auf die Temperatur $+250^{\circ}$ C. erhitzt, mit einer Wasserstrahlpumpe auf ca 16 mm Quecksilbersäule evakuiert und nachdem die Hähne *m*, *d*, *o'*, *o* und *t* richtig eingestellt wurden, der ganze Apparat mit Gas ausgefüllt. Diese Operation wurde 10 — 12, bei den weiteren Versuchen 6 Mal wiederholt. Der Druck der zurückgebliebenen Luft betrug demnach $\left(\frac{16}{760}\right)^{10}$ resp. $\left(\frac{16}{760}\right)^6$, also praktisch = 0.

Eine gewisse Schwierigkeit bot einen genau präzisierten Anfangsdruck mit einer Genauigkeit von 1 mm zu erhalten. Dies wurde erst ermöglicht, nachdem ich eine gewisse Geläufigkeit erlangte und geschah auf folgende Weise, dass ich zunächst durch eine schnelle Umdrehung des Dreiweghahnes *t* den Druck approximativ einstellte. Die genaue Einstellung geschah erst durch Entleerung der Capillare *K*, welche ich mit der Ganzen Gasmasse in Verbindung setzte. Sollte trotzdem der Druck einige mm geringer als beabsichtigt ausgefallen sein — wurde derselbe durch Herstellung der Verbindung des Siemens'schen Rohres mit einem geringen Gasvolum, welches zwischen dem Hahn *o* und Zusatzhahn *o'* eingeschlossen war, ausgeglichen.

Der Strom wurde durch einen Handschlüssel eingeschaltet, die Zeit an einem Secundenzeiger einer Rennuhr abgelesen. Die anfänglichen Messungen wurden während der Einwirkungsdauer des Effluviiums, die späteren auf diese Weise gemacht, dass die Angaben

des Manometers abgelesen wurden nachdem der Strom ausgeschaltet und die Belegungsflüssigkeit aus den Reserveflaschen ausgetauscht wurde. Auf diese Weise entfiel die Temperaturkorrektur.

Der Einfluss der Belichtung wurde durch Umwicklung des ganzen Apparates mit einem schwarzen, mit Kautschuck imprägnierten schwarzen Bandes eliminiert. An der Stelle wo die Marken am Gasometer III eingezeichnet waren, ferner zur Beobachtung der Thermometer τ und τ' im Glase *D*, wurden Fensterchen aus rubinrotem Glas angebracht. Die „Ente“ mit Phosgen wurde in einer Blechschachtel untergebracht.

Die Versuchsergebnisse. Die Gleichgewichtsgleichung des Phosgens ist folgende $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$.

In der Reaktion der Analyse $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ bezeichne ich die Anzahl der unzerlegten Moleküle COCl_2 durch $1-x$, die Anzahl der entstandenen Moleküle CO und Cl_2 durch x .

x giebt uns deswegen den Dissotiationsgrad an.

In der Reaktion der Synthese $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ bezeichne ich die Anzahl der freien Moleküle CO und Cl_2 durch $1-y$, die Anzahl des entstandenen COCl_2 durch y .

y ist deswegen der Grad des Synthese.

x und y wird auf Grund folgender Gleichungen berechnet:

$$P : P_o = (1 + x) : 1;$$

$$x = \frac{P - P_o}{P_o}$$

$$P : P'_o = (2 - y) : 2;$$

$$y = 2 \frac{P'_o - P}{P'_o}.$$

(In Fällen der einander entsprechenden Gleichgewichte ist P'_o in Reaktionen der Synthese $= 2P_o$ in Reaktionen der Analyse)

P_o = Anfangsdruck in Reaktion der Zersetzung

P'_o = Anfangsdruck in Reaktion der Synthese

P = Druck des Gleichgewichtszustandes.

I. *Versuche über die Zersetzung des Phosgens.*

a) Vorversuche mit dem Induktorium und dem Kollektorunterbrecher. Die Versuche mit dem Strom, welchen ich aus dem Induktorium erhielt, liessen keine genauen Messungen zu, nachdem durch den veränderlichen Charakter der Ent-

ladungen ein anormaler Reaktionsverlauf bedingt wurde. Ebenso erhielt man verschiedene Resultate, jenachdem der Kollektor frisch abgedreht wurde oder nicht wie es Taf. 1 (des polnischen Textes) zeigt.

Bereits nach dem Verlauf von 3 Minuten erreicht die Zersetzung 17,7% worauf die Synthese eintritt. Das Gleichgewicht wird nach 14 Minuten bei 15,4% Zersetzung erreicht. Nachdem der Kollektor nach 10 Stunden frisch abgedreht wurde und bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen der Strom eingeschaltet wurde—erhielt ich einen Zersetzungsgrad von 17,1%. Die Differenz von 0,6% lässt sich auf das im ersten Stadium der Reaktion sich bildende Hexachloraethan zurückführen. Der Zersetzungsgrad von 15,4% wird nach 12 Minuten erreicht. Der weitere Abfall der Kurve wird durch Bildung von Hexachloraethan erklärt.

Nachdem die Wirkung des frisch abgedrehten Kollektors in den ersten Minuten sehr ungleichmässig ist, wurden für die weiteren Versuche nur vorgebrauchte Kollektoren, mit einer gleichmässigeren Wirkung verwendet. Dadurch wurde ein Spannungsabfall des Primärstromes unter 0,5 Amp., mit einer relativ langen Stabilität erreicht, die Zersetzungskurven blieben normal und zeigten keine Knicke, wie diejenigen der Fig. 4. Das Verhalten des Phosgens in diesen Versuchsbedingungen illustriert die Tabelle Nr. 2 (des polnischen Textes).

b) Hauptversuche mit Wechselstrom.

Die Reaktion der Zersetzung und Synthese des Phosgens unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladungen ist sehr sensibel auf Einflüsse der geringsten Nebenumstände. Erst durch vielmalige Wiederholung der Versuche kann man auf die Ursachen der Abweichungen schliessen. Mit Rücksicht darauf führe ich stets eine grössere Anzahl von Vermessungsdaten an.

Mit Rücksicht auf die eventuell vorzunehmenden Temperaturkorrekturen wurde die Temperatur innerhalb der Grenzen von 2,5° C. konstant gehalten, was durch Zuführung einer Ersatzflüssigkeit von gewünschter Temperatur vor Versuchsbeginn erreicht wurde. Die Stärke des primären Stromes betrug 2,5 Amp., die Spannung des primären 114 Volt, des secundären ca 10000 Volt.

Die Versuchsergebnisse über die Zersetzung und Synthese des Phosgens sind in den Tab. Nr. 3—9 und Tab. Nr. 9—13 des polnischen Textes zusammengestellt.

Diskussion der Versuchsergebnissen. Aus den Versuchsergebnissen der Zersetzung von Phosgen ersehen wir, dass die Zersetzung in den Grenzen von 2—3% aus einer Durchschnittszahl von 25 Beobachtungen, welche 14.7% betragen, variiert. Bei manchen Versuchen ist eine wesentliche Abweichung von den Mittelwerten wie bei Nr. 16, 27, 29 in den Höhen von 20.0%, 18.7%, 18.8% zu konstatieren. Bei genauerer Beobachtung der Versuchsbedingungen merkt man, dass die Ursache dieser Abweichung immer mit der Verwendung eines frischen Gefässes und der damit in Zusammenhang stehenden nicht genügenden Entfernung der letzten Luftspuren sich erklären lässt, trotzdem der Elektrisateur mehrmals evakuiert und mit Phosgen ausgespült wurde. Aus dem kinetischen Verlauf der Reaktion sieht man auch (Taf. 14), dass nach einigen Minuten die Zersetzungsspannung die höchste wird, um nachher langsam aber stabil zu fallen. Nach langwierigen Versuchen kam ich zur Einsicht, dass dieses abnorme Verhalten mit einer, der primären parallel verlaufenden sekundären Reaktion im Zusammenhange steht. Es scheidet sich auf den Glaswandungen des Siemens'schen Rohres ein fester Körper ab und bedeckt dasselbe nach genügend langer Einwirkungsdauer mit einer, sich vergrössernden Anzahl sternförmiger Krystalle. Anfänglich nahm ich an, dass dieser Körper sich wegen Verunreinigungen des Phosgens bildet und bemühte mich ein Ausgangsmaterial von aussergewöhnlicher Reinheit herzustellen. Nachdem jedoch trotzdem der Reaktionsverlauf, sowohl in diesem Falle, wie auch im Falle des entgegengesetzten Gleichgewichtes d. i. von einer Mischung von CO und Cl₂ ausgehend, derselbe war, versuchte ich zwecks Identifizierung eine grössere Menge dieses Körpers vorzubereiten, was mit Rücksicht auf die langsame Bildung sehr langwierig war. Phosgen oder aequimolekulare Mischung von CO und Cl₂ wurde längere Zeit (einige Hundert Stunden) der Wirkung der elektrischen Entladungen, bei gleichzeitiger Gasverdünnung bis 200 — 400 mm Quecksilber, bis die Entladungen gleichmässig im ganzen Rohr erfolgten, ausgesetzt. Nachdem infolge der Synthese der Druck wesentlich unter den Gleichgewichtsdruck gefallen ist, fügte ich frische Gasportionen bis zum Anfangsdruck hinzu. Nach einer gewissen Zeit bedeckte sich das Siemens'sche Rohr mit einer dichten Schicht von farblosen Krystallen. Nachdem die Verbindung des Rohres mit dem Vorratsgefäss durchschnitten war, wurde das Rohr mit reinem Aether ausgespült und die Lösung mit

Alkohol zwecks Krystallisation versetzt. Aus der Lösung krystallisierte ein Körper von einem kampherartigen Geruch, dessen Eigenschaften mit denjenigen des Hexachloraethan identisch waren. Die Chlorbestimmung ergab folgende Resultate: 0,1501 g Substanz, erhalten aus Phosgen, ergab 0,5472 *AgCl*.

Gefunden: 90,14% *Cl*. Berechnet aus C_2Cl_6 : 89,86% *Cl*
0,1489 g Substanz erhalten aus einer aequimolekularen Mischung von $CO + Cl_2$ ergab 0,5444 g *AgCl*.

Gefunden: 90,19%. Berechnet aus C_2Cl_6 : 89,86% *Cl*.

Dieses Ergebniss wirft auf den Mechanismus der Reaktion ein interessantes Licht, zeigt jedoch gleichzeitig, dass zum Messen der Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen sich das Phosgen nicht eignet weil die primäre Reaktion $COCl_2 = CO + Cl_2$ durch die sekundäre Bildung von C_2Cl_6 gestört wird.

Falls wir die Versuche mit einem anormalen Verlauf ausschalten und den Durchschnitt aus den verbleibenden 25 Versuchen nehmen, erhalten wir das Resultat, dass das Phosgen in der Quantität von 14,7% auf CO und Cl_2 zersetzt wurde. Allerdings ist anzunehmen, dass diese Zahl eher zu klein ist, weil bereits in der Gleichgewichtsfase die Bildung von C_2Cl_6 eintritt.

Die Versuchsergebnisse mit der Phosgensynthese zeigen sogar diese Stabilität nicht, indem es sich zeigt, dass sogar im Dunkel die Phosgensynthese selbstätig stattfindet. Daher verringern sich die Grade der Synthese von Augenblick zu Augenblick, wie es aus den Versuchsserien Nr. 36—44, 46—54, 55—72 zu ersehen ist.

Am weitgehendsten ist die Synthese im Versuch Nr. 55 gedeihen, wo die Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen auf eine frisch hergestellte Mischung von $CO + Cl_2$ 78,0% Phosgen geliefert hat, was allerdings insoferne mit Schwierigkeiten verbunden war, als eine frisch hergestellte Mischung, besonders nachdem dieselbe mit den Rohrwandungen des Siemens'schen Rohres in Kontakt kam, eine starke Kontraktion erlitt. Jedenfalls ist aus den Versuchsserien zu ersehen, dass die Synthese unwesentlich über 80% gedeihen würde, wenn man über eine ideal stabile Mischung verfügen würde. Diese Zahl stimmt genügend mit der Dissociationszahl von Phosgen überein, welche, falls man die Kontraktion hervorgerufen durch Bildung von Hexachloraethan in Betracht zieht, über 15% beträgt. Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass der Druck einer Mischung von $CO + Cl_2$ nicht ein präzises, dem Gleich-

gewicht entsprechendes Minimum aufweist, sondern stabil sich verringert. Ein Minimum erhielt ich erst bei Verwendung einer durch pyrogenetische Zersetzung von Phosgen hergestellte Mischung. Die Anwesenheit von geringen Spuren von Luft (Nr. 35, 45, 73, 74) welche eventuell absichtlich hinzugefügt wurden (Versuch Nr. 34) erniedrigt die Synthese.

Der Einfluss der Spannung auf die Gleichgewichtslage. Eine der wichtigsten Fragen, welche ich beim Studium des Phosgens zu beantworten hoffte, war, ob das Gleichgewicht von der Spannung des Stromes abhängig ist, und falls ja, welche quantitativen Verhältnisse diesbezüglich herrschen. Die Frage war insoterne von Wichtigkeit zu beantworten, weil die Abhängigkeit von den elektrischen Verhältnissen für die Hypothese Moser's und Isgarischew's, das negative Resultat dagegen für ein identisches Verhalten der Entladungen mit dem Lichte d. i. für einen katalytischen Verlauf der Reaktion, sprechen würde.

Wenn auch die klare Beantwortung der Frage mit Rücksicht auf die secundäre Reaktion der Bildung von Hexachloraethan sich nicht erzielen liess, so ist doch aus der Tabelle Nr. 15 (s. polnischen Text) zu entnehmen, dass die Wirkung der Stromspannung—oder in identischen Widerstandsverhältnissen der Stromstärke—sich bei der Gleichgewichtslage des Phosgens feststellen lässt, wenn auch in geringem Masse.

Die Resultate von Davies und später Moser und Isgarischew stimmen mit den meinigen diesbezüglich überein und sprechen die beiden Beobachtungen, die Bildung von Hexachloraethan und die Abhängigkeit von der Stromspannung für die Hypothese von Moser und Isgarischew und gegen diejenige von Smith und A ten. Jedenfalls ist ausser der photochemischen Wirkung der stillen elektrischen Entladung auch eine bestimmte eigenartige, spezifische Wirkung zu konstatieren. Die obigen Versuche wurden, wie erwähnt, folgender Weise durchgeführt, dass vor jeder Ablesung das System kaum 30 Sekunden der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wurde. Eine längere Einwirkung war mit Rücksicht auf die infolge der Bildung von Hexachloraethan wesentliche Verringerung des Druckes unstatthaft. Die Ablesung des Manometerstandes wurde auf folgende Weise durchgeführt: Der Strom wurde unterbrochen und die Belegflüssigkeit wegen Temperatureinstellung geändert. Die Untersuchung der Gleichgewichts-

änderung im Laufe der Einwirkung der elektrischen Entladungen, gab vollständig unrichtige Resultate infolge der so gen. „Elektrostrikation“. Ich bezeichne auf diese Weise die von mehreren Forschern beobachtete, bei Einschaltung des elektrischen hochgespannten Stromes eintretende Drucksteigerung des Gases, um nachher nach Ausschaltung des Stromes wieder zum Anfangszustand zurückzukehren. Davies¹⁾ erwähnt diese Beobachtung anlässlich seines Studiums des Gleichgewichtes des Amoniak nur ganz allgemein in folgenden Worten: „es sei erwähnt, dass im Moment des Einschaltens, bei Amoniak sowohl wie bei Stickstoff und Wasserstoff, eine plötzliche Drucksteigerung beobachtet wurde, die offenbar von der Temperaturerhöhung abhing“. Ehrlich und Russ²⁾ konstatieren auch diese Wirkung der elektrischen stillen Entladungen beim Studium der Luft und erklären dieselben nebenbei durch eine Temperatursteigerung. Diese Erscheinung, deren Höhe in meinem Falle 1 — 2 *mm* betrug und die ich Elektrostriktion nenne, kam bei meinen Beobachtungen, wie erwähnt, mit Rücksicht darauf, dass die Ablesungen bei ausgeschaltetem Strom vorgenommen wurden, nicht zur Geltung. Ich beobachtete noch einen Zusammenhang zwischen Elektrostriktion, dem Gasdrucke und der Stromspannung dahin gehend, dass je höher der Druck des der elektrischen Einwirkung unterworfenen Gases und je höher die Spannung des elektrischen Stromes ist, desto höher die Elektrostriktion.

Der Einfluss des Druckes auf die Entladungen im Phosgen und Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor wurde gleichfalls konstatiert und zwar folgenderweise: Eine gleichmässige Entladung im Phosgen war bei einem Strom von ca 10 000 V. nur dann zu erreichen, wenn der Gasdruck nicht mehr als 480 *mm Hg* betrug und hörten dieselben bei einem Druck von 510 *mm Hg* vollständig auf. Bei einer Stromspannung von weniger als 8500 V. genügte, um eine gleichmässige Entladung zu erreichen ein Gasdruck von ca 370 *mm* und hörte die Entladung bei ca 380 *mm* vollständig auf.

Bei niedrigen Drücken 80 — 100 *mm* verschwand der Unterschied dieser beiden Drücke, wobei die „ameisenartige“ Entladungen — nebelartig wurden, ähnlich wie diejenigen im Crookes'schen Rohr.

¹⁾ Davies, loc. cit; Le Blanc und Davies Z. f. Elektr. 14 (1908) 361.

²⁾ V. Ehrlich u. F. Russ. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 120 (1911) 704.

Bei einer Mischung von $CO + Cl_2$ bemerkte ich, dass die Entladungen in viel grösseren Druckgrenzen zu erhalten waren, als beim Phosgen. Um gleichmässige Entladungen in einer frischen Mischung, bei Verwendung einer normalen Spannung von ca 10000 V. zu erhalten, konnte der Druck nicht mehr als 760 *mm Hg* betragen. Die Entladungen begannen jedoch bei einem Druck der höher war als 800 *mm Hg*, wodurch in den Tabellen 3 — 8 keine Versuche unter einem höheren Druck als 480 *mm Hg* und in den Tabellen 9 — 13 keine über 800 *mm Hg* angegeben wurden. Diese Daten haben jedoch keine allgemeine Bedeutung, weil dieselben von der Grösse und der Art des Elektrisateurs abhängig sind und nur den inneren Zusammenhang zwischen dem maximalem Druck und der Natur, der Entladung unterworfenen Gase, zur Schau bringen sollen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladungen wird Phosgen teilweise zersetzt (ca 15%) in CO und Cl_2 ; unter dem Einflusse langwieriger Entladungen bildet sich ausserdem Hexachloraethan.

2. Unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladungen auf eine aequimolekulare Mischung von CO und Cl_2 bildet sich teilweise (ca 80%) Phosgen — bei weiterer Einwirkung entsteht Hexachloraethan.

3. Die Spuren von Luft erhöhen die Dissotiation—erniedrigen die Synthese.

4. Die Spannung des Stromes übt einen, jedoch geringen Einfluss auf das Gleichgewicht aus. Der Einfluss der Spannung ist dahingehend, dass die Erhöhung derselben das Gleichgewicht in der Richtung der Zersetzung, die Erniedrigung in der Richtung der Synthese, verschiebt.

5. Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen kommt die s. gen. Elektrostriktion zur Geltung, welche umso höher je höher der Druck des Gases und die Spannung des Stromes ist.

I. *Chemisches Institut der Universität Lemberg, Juni 1913.*



MP. 497