

306. G. W. A. Foster: Ueber die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor.

[Mittheilung aus dem Chemisch Technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i./B.]

(Eingegangen am 20. April 1905.)

Die Mittheilung, welche Hr. F. Russ im letzten Heft dieser »Berichte« (S. 1310) gemacht hat, veranlasst mich zu einer Notiz über die Ergebnisse von Versuchen, welche ich gleichzeitig mit Hrn. Russ auf Anregung von Hrn. Prof. F. Haber über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor angestellt habe. Die Entladungsgefäße aus Quarz und Glas hatten sehr ähnliche Form; nur war die Vorrathskugel weggelassen, die das Gefäß des Hrn. Russ am Eingang aufweist. Die stillen Entladungen wurden durch einen etwas kleineren Inductionsapparat geliefert, als ihn Herr Russ benutzt hat. Die Anzahl der Unterbrechungen wurde bei manchen Versuchen mit Hilfe eines Wehnelt-Unterbrechers bis auf 500 pro Secunde gebracht. Bei anderen wurde durch einen gewöhnlichen Neff'schen Hammer eine kleine Anzahl Unterbrechungen pro Secunde bewirkt. Die Versuche wurden alle bei gewöhnlicher (Wasserkühlung des Entladungsrohres) Temperatur ausgeführt. Die Stromstärke wurde so geregelt, dass das Entladungsrohr im Dunkeln auf das intensivste blau bis violett leuchtete, dass aber noch keine Funkengarben zwischen den Innenbelegungen des Entladungsgefäßes auftraten. Auch im gewöhnlichen Licht eines Wintertages war das Leuchten noch erkennbar.

Ich leitete mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetes reines Chlor durch den Apparat. Gummiverbindungen waren der Berührung mit Chlor an keiner Stelle ausgesetzt.

Zunächst wurde geprüft, ob das Chlor aus dem Entladungsraume eine Elektrisirung mitbrachte. Zu dem Ende war ein hoch empfindliches, sehr gut (mit Bernstein) isolirtes Goldblattelektroskop, wie es zur Messung der Radioactivität benutzt wird, mit einer Kugel versehen, welche durch einen Platinüberzug geschützt war. Diese Kugel wurde in ein Glasrohr eingeführt, durch welches der Chlorstrom vom Entladungsrohre zu einer Wasserstrahlpumpe geführt wurde. An der Einführungsstelle der Kugel sog die langsam saugende Pumpe etwas Luft mit in das Rohr, welche das Chlor verdünnte, seine Wirkung auf die Kugel des Elektroskopes aber nicht störte. Es wurde die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskopes beobachtet, wenn Chlor durch den Apparat ging und wenn kein Chlor hindurchging, wenn beim Durchgang des Chlors die stillen Entladungen stattfanden und wenn der Strom unterbrochen war. Es wurde auch Rücksicht auf die Mög-

lichkeit genommen, dass der Betrieb des Inductoriums und des Wehnelt-Unterbrechers die Leitfähigkeit der Zimmerluft und damit die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskopes beeinflussen konnte, da, wie erwähnt, an der Einführungsstelle der Kugel in den Chlorstrom etwas Luft eingesogen werden musste. (Eine feste Dichtung an jener Stelle mit einem gegen Chlor widerstandsfähigen Material, das genügend isolirt hätte, liess sich nicht finden).

Das Ergebniss aller Versuche war die Erkenntnis, dass das Chlor keinen Unterschied zeigte, gleichviel ob es den Entladungen unterworfen worden war oder nicht. Die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskopes war immer dieselbe.

Es wurde sodann das aus dem Entladungsgefäss austretende Chlor einer Elektrode zugeführt, welche ähnlich derjenigen eingerichtet war, die Dolezalek zur Messung der freien Energie des Chlors verwendet hat. Es wurde ganz verdünnte und auch concentrirte Salzsäure sowie Kochsalzlösung als Elektrolyt benutzt. Es wurde ferner Essigsäure als Elektrolyt verwendet. In keinem Falle bewirkte die vorangehende Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor irgend einen sicheren Unterschied. Eine Modification des Chlores von merklich höherer freier Energie oder eine Verbindung von höherer Oxydationskraft wird also entweder nicht gebildet oder, wenn sie gebildet wird, beim Eintritt in den Elektrolyten sofort zerstört.

Schliesslich wurde eine grössere Anzahl von Dichtebestimmungen ausgeführt, bei denen vier 1-Literflaschen benutzt wurden, deren Stopfen eingeschliffen und die mit Gas-Zuführungen und -Abführungen versehen waren, von denen jene auf den Boden reichten, diese dicht am Glasstopfen endeten. Diese vier Flaschen waren durch Einbringen von etwas Glas in das Innere und Anhängen von Glasstücken aussen im Volumen absolut und im Glas Gewicht bis auf wenige Milligramme gleich gemacht. Sie waren alle mit Schliffverbindungsstücken ausgerüstet, die gleich den eingeschliffenen Stopfen durch syrupöse Phosphorsäure geschmiert wurden. Alle Flaschen befanden sich in ein und demselben, etwa 80 L fassenden Wasserbehälter aus Steinzeug dessen Temperatur während des Versuches nicht merklich schwankte. Das Chlorgas passirte zunächst zwei von diesen Flaschen, trat dann durch den Entladungsapparat, darauf durch die zwei anderen Flaschen und nunmehr ins Freie. Die Anordnung wurde viele Stunden lang einem Chlorstrom ausgesetzt, bis alle Luft ausgespült war und die Gewichte der Flaschen constant geworden waren. Dann wurde der Entladungsapparat in Thätigkeit gesetzt und nach mehrstündigem Gange eine neue Wägung vorgenommen. Es schien zunächst, dass eine kleine Vermehrung der Dichte (um höchstens $\frac{1}{2}$ pCt.) durch die Entladung eintrat. Aber es erwies sich, dass ein Versuchsfehler sich eingeschlichen

hatte. Ich hatte nämlich für diese Versuche das käufliche flüssige Chlor aus einer Bombe benutzt. Eine Untersuchung desselben lehrte, dass es nicht frei von einer Verunreinigung — anscheinend Chlorschwefel — war. Sie verrieth sich bereits, wenn man das Chlor lange durch eine trockene Flasche gehen liess, danach diese Flasche rasch mit Luft ausblies und auf ihren Geruch prüfte. Man nahm dann einen muffigen und zugleich die Schleimhäute angreifenden Geruch wahr. Die kleinen Unterschiede in der Dichte, die ich beobachtete, können sehr wohl Störungen sein, die von dieser Verunreinigung herrühren. Sie sind so gering, dass es aussichtslos erschien, sie mit kleineren Gefässen sicher festzustellen. Die grossen Quantitäten Chlor, deren es zum vollständigen Verdrängen der Luft aus den vier 1 L-Flaschen bedurfte, selbst ganz rein zu bereiten, bot Schwierigkeiten.

Insgesamt haben die Versuche keinerlei Anhalt dafür ergeben, dass schwefelsäuretrocknes Chlor durch die stille Entladung irgend eine Veränderung erleidet. Dabei wirkte zugleich — von dem Selbstleuchten des Rohres unter der Wirkung der Entladung abgesehen — Tages- oder Auer-Licht, wie bei Hrn. F. Russ.

Herr F. Russ, dessen Versuche mir durch briefliche Nachrichten bekannt wurden, die Herr Russ an Hrn. Prof. Haber gelangen liess, hat mit Hilfe des Benzols als Prüfsubstanz bei feuchterem Chlor in der Kälte Veränderungen wahrgenommen, von denen er offen lässt, ob sie auf die von Ostwald¹⁾ nach Kellner's Versuchen²⁾ vermuthete neue Modification des Chlors oder auf eine Zwischenreaction des Chlors mit dem Wasserdampf zurückzuführen sind. Er berechnet den Gehalt an activem Chlor unter der Annahme, dass nur das active Chlor auf Benzol wirkt, zu 1.8 pCt. Das ist mehr als sich erwarten liesse, wenn das »active« Chlor eine nach stöchiometrischen Verhältnissen durch Reaction mit Wasserdampf entstehende Verbindung wäre. Denn der Partialdruck des Wasserdampfes im Chlor konnte nach dem Trocknen durch eine 1 cm hohe Schwefelsäureschicht sicherlich nur sehr klein sein. Es ist aber bei der Anwendung des Benzols als Prüfsubstanz zu beachten, dass dies gewöhnliche Chlor nur wegen der Kleinheit der Geschwindigkeitsconstante nicht auf Benzol wirkt, und es lässt sich wohl denken, dass Spuren eines im »Entladungsraume« gebildeten Zwischenkörpers bereits genügen, um diese Geschwindigkeit sehr zu erhöhen.

Die Entstehung »einer allotropischen Chlormodification von leichterer Verbindungsfähigkeit« hat schon Bunsen und Roscoe³⁾ be-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 331 [1898]. Auch bei der Elektrode waren alle Theile durch Verschmelzen oder durch Schlitze ohne Kork oder Kautschuk verbinden.

²⁾ Zeitschr. f. Electrochemie 8, 504 [1902]. ³⁾ Pogg. Ann. 100, 508.

schäftigt und ist von ihnen verneint worden. Zum gleichen Ergebniss ist Pringsheim¹⁾ gekommen.

Die Pringsheim'sche Vorstellung, dass sich Zwischenproducte bilden, erscheint mir für alle einschlägigen Fragen vorerst die nützlichste und relativ befriedigendste.

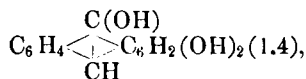
Herrn Prof. Haber spreche ich für seine Unterstützung meinen besten Dank aus.

Karlsruhe i. B., 16. April 1905.

307. C. Liebermann und L. Mamlock: Ueber die Jod-Jodwasserstoff-Verbindungen stickstofffreier Anthrachinonderivate.

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Bei ihrer Auffindung der Jod- und Jodwasserstoff-Verbindungen der Anthrachinone und Anthranole²⁾ haben Liebermann, Glawe und Lindenbaum eine eingehendere Untersuchung dieser eigenthümlichen Verbindungsklasse in Aussicht gestellt, welche im Folgenden zur Ausführung gekommen ist. Wir sind bei derselben nicht über den Kreis der Anthrachinone und Anthranole hinausgegangen, und haben selbst diesen wegen der Unregelmässigkeit der Resultate nicht allzusehr ausgedehnt. Weit entfernt nämlich, dass diese Verbindungen alle auf eine gemeinsame Formel zurückführbar wären, hat sich vielmehr ergeben, dass von derselben Substanz oft mehrere dieser losen Verbindungen existiren können. Die jeweils zu Stande kommende hängt sowohl von dem betreffenden Anthrachinon- (bzw. Anthranol-) Derivat, als auch von der Concentration der Jodwasserstoffsäure und der Zeitdauer der Reaction ab. So giebt das Chinizarin die in der vorigen Abhandlung erwähnte schwarze Jodwasserstoffverbindung, welche beim Aufstreichen auf Thon unter Jodwasserstoffentwicklung Chinizarin zurückliefert, nur dann, wenn das Einleiten der Jodwasserstoffsäure ganz kurze Zeit andauert hat; in allen übrigen Fällen aber bildet sich eine Jodverbindung, deren organischer Bestandtheil nicht mehr Chinizarin, sondern dessen Reductionsproduct, das 1.4-Di-oxy-anthranol,



¹⁾ Wied. Ann. 32, 331.

²⁾ Diese Berichte 37, 3341 [1904].