

# Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor

von

**Franz Russ.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1905.)

Im Jahre 1902 hat Kellner<sup>1</sup> die Mitteilung gemacht, daß Brom, der stillen Entladung hochgespannter Ströme (Teslaströme) ausgesetzt, eine bleibende Veränderung erleidet. Hier findet sich auch die Angabe, daß Chlor, denselben Bedingungen unterworfen, Eigenschaften annimmt, die dem gewöhnlichen Chlorgas abgehen. So soll entladenes Chlor auf im Dunkeln befindliche Essigsäure unter Bildung von Chloressigsäuren reagieren, eine Reaktion, welche sonst nur unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes stattfindet. Schon viele Jahre früher hat Kellner ein Patent<sup>2</sup> genommen, welches eine Erhöhung der bleichenden Wirkung des Chlors durch vorhergehende Entladung desselben zum Zwecke hat, und Paramores<sup>3</sup> hat einen dazu passenden Apparat konstruiert. Hingegen gibt Vernon<sup>4</sup> an, daß stille elektrische Entladung weder Chlor noch ein Gemenge von Chlor- und Bromdampf verändern. In jüngster Zeit ist die Veränderung, welche Chlorgas durch die stille elektrische Entladung erfährt, gelegentlich der Einwirkung

---

<sup>1</sup> Z. für Elektrochemie, VIII, 500. Vergl. ferner Wiener Anz., 12, 15. Mai.

<sup>2</sup> E. P. 22438 vom 23. Dezember 1891; D. R. P. 67980 vom 5. Februar 1892.

<sup>3</sup> Öst. P. 11180 vom 15. Oktober 1902.

<sup>4</sup> Chem. News, 63, 67 (1891).

des Lichtes auf die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor durch Mellor<sup>1</sup> beobachtet worden, welcher fand, daß solches Chlor, welches vor der Vermischung mit Wasserstoff entladen wird, eine kürzere Induktionsperiode zeigt als gewöhnliches Chlor.

Ich habe die Angaben von Kellner über die Veränderung des Chlors durch stille elektrische Entladung unter geänderten Bedingungen nachgeprüft.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an Versuche ähnlicher Richtung an, die ich im Vorjahre gemeinsam mit den Herren Doktoren Margulies begonnen habe, deren Weiterführung aber eingetretener Schwierigkeiten wegen verschoben werden mußte.

Bei der vorliegenden Arbeit handelte es sich zunächst um die Entscheidung der Frage, ob Chlor durch die stille elektrische Entladung verändert wird. Um eine eventuelle Veränderung meßbar zu verfolgen, bediente ich mich des Benzols als Prüfsubstanz. Es ist bekannt, daß Chlor auf im Dunkeln befindliches Benzol in sehr geringem Maße einwirkt und daß diese Reaktion meßbar nur unter dem Einfluß des Lichtes stattfindet. Entladenes Chlor reagiert, wie Vorversuche zeigten, auf im Dunkeln befindliches Benzol unter Bildung von Chlorierungsprodukten, hauptsächlich Benzolhexachlorid. Durch Verdunsten der Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur konnten die Produkte in fester und somit wägbarer Form erhalten werden. In der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich Versuche angeführt, bei denen Benzol als Prüfsubstanz diente.

Für die Erzeugung der stillen elektrischen Entladung sah ich von Teslaströmen ab und verwendete hochgespannte Ströme sehr kleiner Periode.

### Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung setzt sich aus einer chemischen und einer elektrischen zusammen.

---

<sup>1</sup> *Proceed. Ch. Soc.*, 20, 140 und 196; *C. B.*, 1904, II, 290 und 1905, I, 206.

Die chemische Versuchsanordnung bezweckte ein kontinuierliches Durchstreichen des Chlors durch den Apparat für stille elektrische Entladung und die Einwirkung des entladenen Chlors auf Benzol.

Das Chlor wurde aus Kaliumpermanganat und Salzsäure nach der Vorschrift von Graebe<sup>1</sup> entwickelt und zunächst durch Wasser, dann durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. An die mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche war ein Rohr angeschmolzen, welches zur eventuellen Aufnahme von Phosphorperoxyd diente.

Das Benzol war zweifach destilliertes Kahlbaum'sches »thiophenfreies Benzol«.

Der Apparat für stille elektrische Entladung hatte die beistehende Form, welche sich nach einer Reihe von Versuchen, welche auch an anderen Stoffen als am Chlor durchgeführt wurden, als die zweckmäßigste erwies (Fig. 1). Die kleine Kugel *a* von zirka  $10\text{ cm}^3$  Inhalt gestattete das Ansammeln von flüssigen Produkten, die bei einer Entladung auftreten können, oder auch das Einfüllen von anderen Stoffen, deren Dampf allein oder gemeinsam mit anderen Gasen entladen werden soll. Es ist im allgemeinen zweckmäßig, das Gas von unten ein- und oben austreten zu lassen, um eine gleichmäßige Füllung des Gefäßes durchzuführen. Diese Art der Gasleitung war schon deshalb notwendig, weil bei den vorliegenden Versuchen das Chlor kontinuierlich durch das Gefäß strich. Das Gaszuführungsrohr gestattet ferner eine Kühlung des Gases. Bei den hochgespannten Strömen, mit welchen hier gearbeitet wurde, erschien es notwendig, das innere Rohr *i* stark nach außen zu verlängern, um ein Überspringen der Funken zwischen dem inneren Leitungsdrahte und der äußeren flüssigen Belegung zu vermeiden. Sowohl das Gaszuführungs- als das Gasableitungsrohr waren mit Schliffen versehen, um eine Verbindung mit den anschließenden Apparaten zu ermöglichen. Für die Versuche wurden Gefäße mit verschiedener innerer Weite genommen, um die Abhängigkeit zwischen der Aktivität und der Größe des Dielektrikums zu untersuchen.

---

<sup>1</sup> Berichte, 1902, 43.

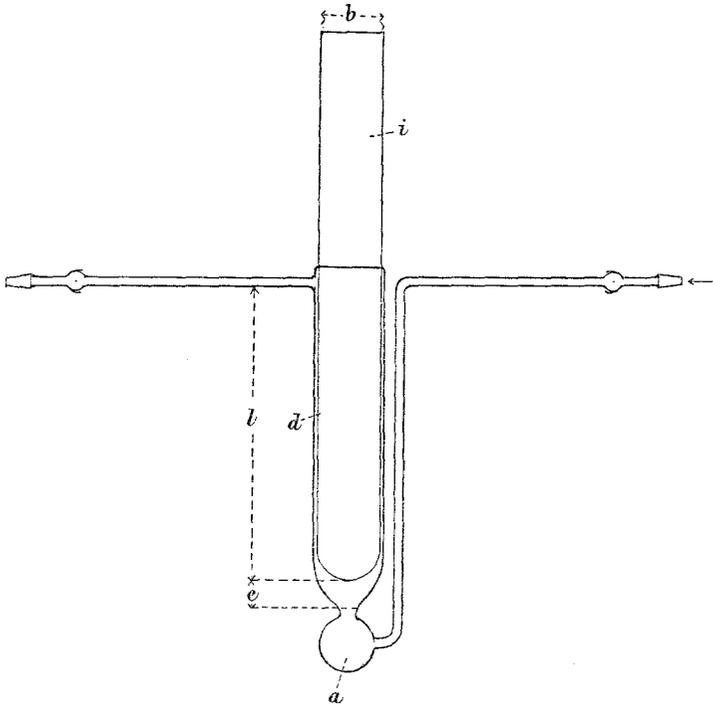


Fig. 1.

Tabelle 1.

Gefäß- nummer	$l$ Zenti- meter	$b$ Zenti- meter	$c$ Zenti- meter	$s$ Milli- meter	$d$ Milli- meter	
1	11·0	2·5	1·0	1·06	2 bis 3	Die Dicke des Quarz- glases ist ver- schieden.
2	11·0	2·5	1·0	1·06	3 > 4	
3	10·5	2·7	1·0	1·06	4 > 5	
Quarz	10·5	2·7	1·0	1·05	4 > 5	
4	11·0	2·0	1·0	1·06	10	

$s$  bedeutet die durchschnittliche Dicke des Glases. Die übrigen Bezeichnungen sind aus der Zeichnung ersichtlich.

Außerdem stand ein Entladungsgefäß aus Quarzglas zur Verfügung, welches in denselben Dimensionen gearbeitet war wie das am günstigsten wirkende Glasgefäß. Das Quarzgefäß war von der Firma Heraeus nach meinen Angaben gefertigt. Die Glasgefäße waren aus Thüringer Geräteglas hergestellt. Die Dicke der Röhren des Glas- als auch des Quarzgefäßes betrug zirka 1 *mm*.

Um bei den folgenden Versuchen nicht jedes einzelne Gefäß zu beschreiben, gebe ich eine Tabelle, in welcher die Dimensionen der bei den Versuchen benützten Gefäße zusammengestellt sind (Tabelle 1).

Als innere und äußere Belegung verwendete ich verdünnte Schwefelsäure, die durch einige Stücke Eis gekühlt war. Bei Anwendung tieferer Temperatur erschien es notwendig, das innere Glasrohr zu versilbern, während als Belegung für das äußere ein dicht anliegender Kupferdraht diente.

Die allgemeine Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 2.

1 ist der Chlorentwicklungsapparat, 2 und 3 die mit Wasser respektive Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen, 4 das Rohr für die Aufnahme des Phosphorpentoxydes, 5 der Apparat für die stille elektrische Entladung, den ich später kurz als »Entladungsgefäß« bezeichne, 6 ein Stativ, welches aus einem umgebogenen dicken Glasstabe bestand, an welchem zwei aus Hartgummi gefertigte Ringe, die zur Vermittlung der Stromzufuhr von der Funkenstrecke zum Entladungsgefäß dienten, sich bewegen konnten; 7 ist ein kleiner Apparat, welcher zur Aufnahme des Benzols diente, das sich in dem ersten Schenkel desselben befand. Es wurden jeweils 8 *cm*<sup>3</sup> eingefüllt. In dem zweiten Schenkel und in dem sich daran anschließenden U-Rohre kondensierte sich das Benzol. Der Apparat, welcher das Benzol aufnahm, war in eine rot gefärbte Flüssigkeit getaucht, welche den Zutritt chemisch wirksamer Strahlen verhinderte. An das U-Rohr war noch ein Blasenähler angeschlossen. Von hier aus ging das überschüssige Chlor durch einen mit Kalk und Kohle gefüllten Turm, welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung stand. Bei *a* war ein Glashahn und vor demselben ein Rohr mit Hahn angeschmolzen, welches letzteres in direkter Verbindung mit der Pumpe stand. Es war

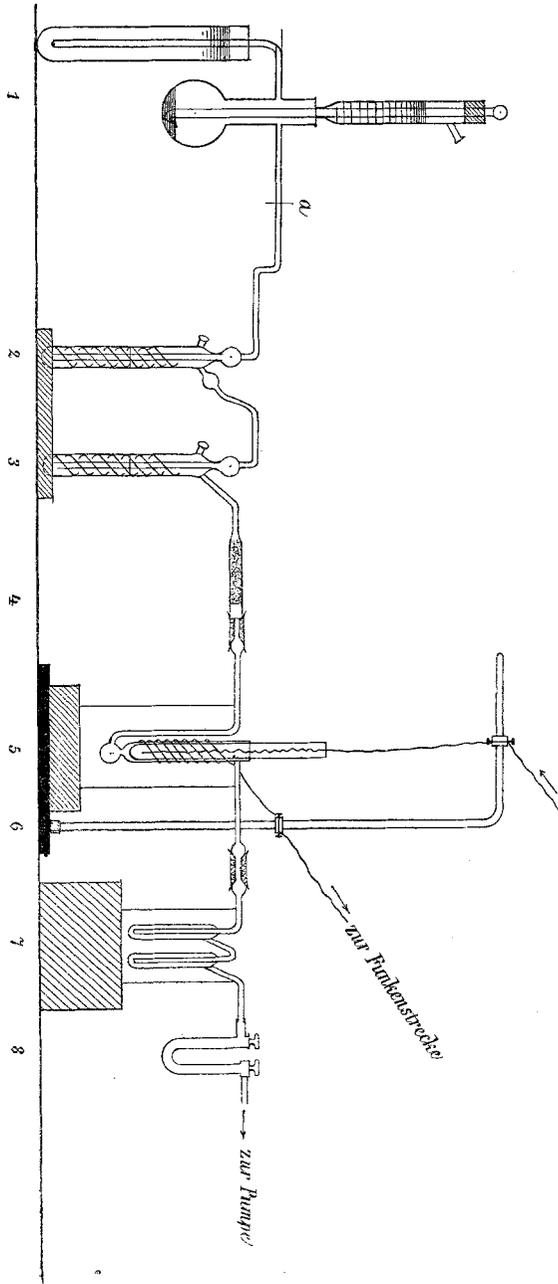


Fig. 2.

dadurch leicht, den Chlorstrom, wenn notwendig, statt durch die Apparatur direkt zur Pumpe zu leiten. Bei dieser Anordnung waren die einzelnen Glasteile verschmolzen, respektive durch Schliffe miteinander verbunden. Nur wenn an Stelle der Glasgefäße das Quarzgefäß benützt wurde, mußte dieses mit den anschließenden Apparaten verkittet werden. Als Kitt benützte ich einen Asphaltkitt.

Die elektrische Versuchsanordnung bezweckte die Erzeugung verhältnismäßig hochgespannter Wechselströme sehr kleiner Perioden. Es stand mir für die Versuche ein Induktor zur Verfügung, dessen Maximalschlagweite 40 *cm* betrug. Derselbe hatte eine Primärentwicklung von vier Lagen Draht von je 200 Windungen. Die Gesamtwindungszahl der Sekundärspule betrug zirka 70000. Als Unterbrecher für diesen Induktor benützte ich einen Wehneltunterbrecher. Die Primärspannung betrug 110 Volt. Durch den Sekundärstrom wurden zwei Leydenerflaschen geladen, von denen jede einen Durchmesser von 16 *cm* und eine Höhe der belegten Flächen von 17·5 *cm* aufwies. Von den Leydenerflaschen ging der Strom zu einer verstellbaren Funkenstrecke. In der Mehrzahl der Fälle war der Apparat für die stille elektrische Entladung parallel zur Funkenstrecke geschaltet. Bei dieser Arbeit kamen die folgenden Schaltungen in Betracht:

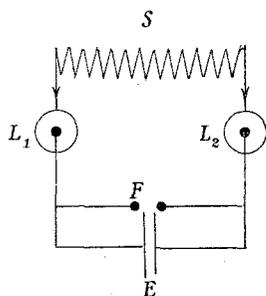


Fig. 3.

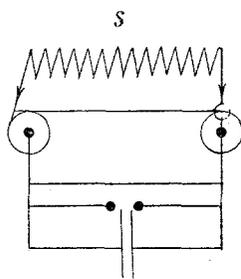


Fig. 4.

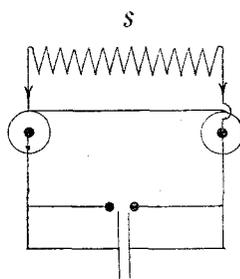


Fig. 5.

Es bedeutet *S* die Sekundärspule des Induktors,  $L_1$  und  $L_2$  die Leydenerflaschen, *F* die Funkenstrecke, *E* das Entladungsgefäß.

Die Funkenstrecke war bei den Versuchen so gestellt, daß eben kein Funkenübergang an derselben stattfand, da sich zeigte, daß oszillierende Entladung keine nennenswerte Wirkung ausübt.

Der Wehneltunterbrecher verlangte, um normal »anzusprechen«, 2 Ampère. Dann war bei Schaltung Fig. 3 und 4 ein Funkenübergang in den mit Chlor gefüllten Entladungsgefäßen nicht zu vermeiden. Es wurden daher nur wenige Versuche mit dieser Schaltung durchgeführt, bei denen dann der Unterbrecher infolge der geringen Primärstromstärke (unter 1 Ampère) »tief« ansprach.

Um aber trotzdem mit 2 Ampère so arbeiten zu können, daß der Unterbrecher normal anspricht und keine Funken im Entladungsgefäß auftreten können, wurde Schaltung Fig. 5 angewandt, die eine Verminderung der Elektrizitätsmenge bezweckt.

## Experimenteller Teil.

### a) Die Bildung von aktivem Chlor.

Um die bei dieser Versuchsanordnung unter verschiedenen äußeren Bedingungen erhaltenen Mengen aktiven Chlors miteinander zu vergleichen, wäre es notwendig gewesen, jeweils gleiche Volumina Chlor in gleichen Zeiten zu entladen. Um eine Mehrwirkung entladenen Chlors gegenüber gewöhnlichem Chlor messend zu verfolgen, erschien es notwendig, mindestens 500  $cm^3$  Chlor in einer Stunde der Wirkung der stillen elektrischen Entladung auszusetzen. Es hätten daher vielfach größere Mengen Chlorgas aufbewahrt werden müssen. Um die hierbei auftretenden Schwierigkeiten zu umgehen, zog ich es vor, eine gleichmäßige Entwicklung von Chlor herbeizuführen und das sich kontinuierlich entwickelnde Gas eine Stunde lang der Entladung auszusetzen und auf Benzol einwirken zu lassen. Daß diese Methode für den vorliegenden Zweck brauchbar war, ergab sich aus vier Bestimmungen, in denen jeweils eine Stunde lang Chlor in am Schlusse der Apparatur befindliches Jodkalium geleitet wurde. Das ausgeschiedene Jod wurde maßanalytisch bestimmt.

Die vier Versuche ergaben, daß durch das Entladungsgefäß in einer Stunde je 1·81, 1·82, 1·85, 1·78 g Chlor gingen. Das macht im Mittel 1·81 g oder 571  $cm^3$  Chlor bei 0° und 760 mm pro Stunde.

Zunächst wurde durch die in Fig. 2 gekennzeichnete Versuchsanordnung Chlor durchgeleitet und auf im Dunkeln befindliches Benzol einwirken gelassen, um die in einer Stunde gebildeten Mengen von Benzolchloriden bei den im Laboratorium herrschenden Lichtverhältnissen kennen zu lernen. Es ergab sich hierbei, daß die in einer Stunde bei den verschiedenen Lichtverhältnissen gebildete Menge durchschnittlich 0·0007 g betrug.

Wurde das Chlorgas aber, bevor es auf das im Dunkeln befindliche Benzol einwirken konnte, der stillen elektrischen Entladung bei 0° unterzogen, so war die Menge der in derselben Zeit gebildeten Chlorierungsprodukte eine weitaus größere und betrug im Durchschnitte 0·045 g. Die Versuche wurden mit verschiedener Schaltung durchgeführt; die Resultate derselben sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Gefäßnummer	<i>I</i>	<i>S</i>	Erhalten in Gramm
1	2	0·5 bis 0·7	1	0·05
2	2	0·6 » 0·7	2	0·05
3	3	} 2	3	0·04
4	3		3	0·04

Es bedeutet *I* die Primärstromstärke in Ampère, *S* die angewandte Schaltung, wobei in 1 das Entladungsgefäß mit der Funkenstrecke hintereinander, in 2, 3 und 4 dasselbe parallel zur Funkenstrecke geschaltet war. Es wurde durchwegs bei 0° entladen. Die Dauer eines jeden Versuches betrug eine Stunde.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die jeweils in einer Stunde erhaltenen Mengen Benzolchloride angeführt. Die Bestimmung geschah derart, daß die Benzollösung, welche noch Chlor gelöst enthielt, unter Abschluß von Licht bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen wurde. Die trockenen Produkte wurden einer direkten Wägung unterzogen. Das durch die Einwirkung des entladenen Chlors auf im Dunkeln befindliches Benzol erhaltene Produkt ist zum allergrößten Teile Benzolhexachlorid. Daß auch Substitutionsprodukte gebildet wurden, konnte erst nachgewiesen werden, als größere Mengen Substanz zur Verfügung standen. Das Benzolhexachlorid wurde einerseits durch den Schmelzpunkt, andererseits durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Rücktitrieren der überschüssigen Lauge mit Salzsäure bestimmt.

Aus den oben angeführten Versuchen ergibt sich zunächst, daß Chlor, der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt, aktiv wird und seine Aktivität auch außerhalb des Entladungsgefäßes behält. Der Grad der Aktivität ist von der Art der Schaltung unabhängig.

Es läßt sich annähernd der Gehalt des entladenen Chlors an aktivem Chlor berechnen. In der Annahme, daß das gesamte aktive Chlor sich an das Benzol addiert und das erhaltene Produkt nur Benzolhexachlorid ist, würden zur Bildung von 0·045 g Benzolhexachlorid 0·0329 g Chlor erforderlich sein. Der entladene Anteil des Chlors betrug zirka 1·81 g, so daß der Prozentgehalt des entladenen Chlors an aktivem Chlor sich annähernd zu 1·8% ergibt.

Die Erforschung der elektrischen Bedingungen, unter denen sich bei der gegebenen Versuchsanordnung aktives Chlor bildet, stieß anfangs auf große Schwierigkeiten. Die Bedingungen sind am günstigsten, wenn im Entladungsraum keinerlei Lichterscheinung wahrnehmbar ist. Versucht man aber unter jenen Stromverhältnissen zu arbeiten, bei denen das mit Luft gefüllte Entladungsgefäß die Erscheinung der Glimmentladung gibt, so ist beim Durchstreichen von Chlorgas das Auftreten grünlich gefärbter Funken wahrnehmbar, welche jede Bildung aktiven Chlors verhindern.

### *b) Die Verminderung der Aktivität entladenen Chlors.*

Die durch die Entladung herbeigeführte Aktivität des Chlors konnte in einer Reihe von Versuchen nicht, beziehungsweise nur in geringem Maße wahrgenommen werden.

1. Einfluß der Temperatur. Eine Verminderung der Aktivität wurde stets beobachtet, wenn bei Zimmertemperatur statt bei  $0^{\circ}$  entladen wurde. Diese Erscheinung war auch dann zu bemerken, wenn sich in der Kugel des Entladungsgefäßes flüssiges Chlor befand, der eigentliche Entladungsraum aber nicht gekühlt war.

So erhielt man bei Anwendung des Gefäßes Nr. 3  $0\cdot0045$  g, als bei Zimmertemperatur entladen wurde, und  $0\cdot014$  g, als sich in der Kugel flüssiges Chlor befand, der eigentliche Entladungsraum aber nicht weiter gekühlt wurde.

2. Einfluß der Primärstromstärke. Eine Verminderung der Aktivität trat in allen jenen Fällen ein, in welchen die primäre Stromstärke einen jeweils von der Schaltung abhängigen Wert überschritt. Die Glimmentladung ging hierbei in einen Funkenregen über, welcher eventuell gebildetes aktives Chlor infolge der Temperaturerhöhung wieder zerstörte. Wie spätere Versuche ergaben, wird tatsächlich aktives Chlor durch höhere Temperatur inaktiv.

3. Einfluß der Trocknung. Der Grad der Reaktionsfähigkeit des entladenen Chlors ist ferner von der Art der Trocknung abhängig, derart, daß bereits ein Durchstreichen des Gases durch eine höhere Schichte Schwefelsäure genügt, die Aktivität zu vermindern, was in noch stärkerem Maße bei der Trocknung des Chlors durch Phosphorpentoxyd der Fall ist.

Wird das durch Wasser geleitete Chlor durch eine  $1$  cm hohe Schichte Schwefelsäure geleitet, dann entladen und auf Benzol einwirken gelassen, so bilden sich durchschnittlich  $0\cdot045$  g Chlorierungsprodukte in einer Stunde. Bei einer  $9$  cm hohen Schwefelsäureschichte bildeten sich in einer Stunde  $0\cdot0022$  g, als bei diffusum Tageslicht, und  $0\cdot0030$  g, als bei Auerlicht entladen wurde. Bei der Phosphorpentoxydtrocknung erhielt man im ersten Falle  $0\cdot0014$ , im letzteren  $0\cdot0021$  g. Es hat den Anschein, als ob der Grad der Aktivität durch die

Phosphorpentoxydtrocknung um ein Drittel gegenüber der Schwefelsäuretrocknung vermindert wird. Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst, daß ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt die Bildung aktiven Chlors begünstigt, beziehungsweise, daß der Grad der Aktivität von dem Feuchtigkeitsgehalt abhängig ist.

Die Erhöhung der Aktivität des Chlors durch die Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit bei der Entladung steht in vollkommener Analogie mit der Eigenschaft belichteten Chlors, bei welchem die Gegenwart von Feuchtigkeit die Aktivität gegenüber Wasserstoff erhöht. Auf diesen Umstand wurde von verschiedener Seite hingewiesen, wie z. B. neuerdings durch Mellor,<sup>1</sup> Gautier und Hélier,<sup>2</sup> Bevan<sup>3</sup> etc.

4. Einfluß der Belichtung. Eine Verminderung der Aktivität entladenen Chlors konnte ferner in einer Reihe von Versuchen beobachtet werden, welche anscheinend unter jenen Bedingungen ausgeführt wurden, bei denen man aktives Chlor erhielt. Gemeinsam war all diesen Versuchen, daß das ultraviolette Licht das Entladungsgefäß nicht traf. War bei den bisherigen Versuchen das Entladungsgefäß von einem dünnwandigen Becherglas (unter 1 *mm* Wandstärke) umgeben, welches zur Aufnahme der verdünnten Schwefelsäure diente, so war in jenen Fällen, in welchen keine Mehrwirkung des entladenen Chlors beobachtet wurde, das Entladungsgefäß von einem dickwandigen, 3 bis 4 *mm* starken Glasgefäß umhüllt. Ein solches Glas läßt aber ultraviolette Strahlen in nur geringem Maße durch. Es konnte ferner eine Mehrwirkung nicht beobachtet werden, wenn das Entladungsgefäß mit Metallbelegung versehen war, um eine Entladung bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen. Bei letzteren hätte man doch eine erhöhte Mehrwirkung des Chlors erwarten können. Diese Mehrwirkung blieb auch aus, wenn das Entladungsgefäß mit einer Eiskältemischung umgeben war und die Metallbelegungen durch dicht am Glase sitzende Kupferspiralen ersetzt waren, die so lagen, daß Licht in den Entladungsraum treten konnte.

<sup>1</sup> C. B., 1904, I, 1057.

<sup>2</sup> C. r., 124, 1267 (1897).

<sup>3</sup> Proc. Royal Soc. London, 72, 5 (1903).

Die folgende Tabelle zeigt die Verminderung der Aktivität bei den angeführten Versuchen. Bei allen war Gefäß Nr. 3,  $I = 2$  Ampère und Schaltung 3 in Anwendung. Die Dauer der Entladung betrug je eine Stunde, so daß die erhaltenen Werte mit dem Normalwert von  $0.045\text{ g}$  verglichen werden müssen.

Tabelle 3.

Versuchsnummer		Erhalten in Gramm
1	Entladungsgefäß von einem $3\text{ mm}$ starken Glasgefäß umgeben. $T = 0^\circ$ .....	0.010
2	Innere Belegung Silber, äußere Kupferspirale. $T = -6^\circ$ .....	0.011
3	Innen versilbert, äußere Belegung Stanniol. $T = -10^\circ$ .....	0.010
4		0.007

Die geringe Differenz zwischen 3 und 4 erklärt sich, weil bei Versuch 4 die Trocknung größer war als bei 3.

Die Vermutung, daß die Gegenwart ultravioletter Strahlen für die Bildung aktiven Chlors notwendig ist, führte mich zu dem Versuche, die Entladung bei Abschluß von Licht, also in einer Dunkelkammer vorzunehmen. Die Dunkelkammer wurde aus Holz lichtdicht gefertigt und die ganze Apparatur, mit Ausnahme des Apparates für die Erzeugung des Chlors in dieselbe gestellt. Um das Entladungsgefäß trotzdem beobachten zu können, wurden an den Längswänden in der Höhe des Entladungsgefäßes zwei aus starkem roten Glase gefertigte Fenster lichtdicht eingekittet. In der Nähe des einen Fensters stand eine Glühlampe.

Zwei Versuche ergaben das übereinstimmende Resultat, daß durch die Entladung bei  $0^\circ$  nur  $0.006\text{ g}$  Benzolchloride entstanden.

Dieselbe geringe Menge konnte aber auch erhalten werden, als Chlor, ohne entladen zu werden, eine Stunde durch das in der Dunkelkammer befindliche Benzol strich. Ich habe mich

dann weiter überzeugt, daß nicht entladenes, aber belichtetes Chlor auf im Dunkeln befindliches Benzol einwirkend nur jene Mengen Benzolchloride bildet, die auch entstehen, wenn das Chlor vorher nicht belichtet wurde.

Eine ebenso geringe Menge bildete sich auch dann, wenn die vorhergehende Belichtung des Chlors durch direktes Tageslicht in einem Quarzgefäße durchgeführt wurde, welches bekanntlich für ultraviolette Strahlen durchlässig ist.

Die weitaus geringere Aktivität des im Dunkeln entladenen Chlors gegenüber solchem, das bei Gegenwart von Licht entladen wurde, läßt erkennen, daß erst die Gegenwart beider Faktoren, der Entladung und des Lichtes, eine erhöhte Aktivität bedingen. Die früheren Versuche machen es wahrscheinlich, daß es ultraviolette Strahlen sind, die die Aktivität erhöhen.

5. Der Einfluß des Dielektrikums. In einer Reihe von Versuchen wurde ferner die Beziehung zwischen der Weite des Entladungsraumes und der pro Stunde gebildeten Menge aktiven Chlors untersucht. Zur Entscheidung dieser Frage wurde durch jedes der drei Gefäße, von denen das erste eine Weite von 2 bis 3 *mm*, das zweite eine solche von 4 bis 5 *mm* und das dritte eine solche von 10 *mm* besaß, Chlor je eine Stunde durchgeleitet und entladen und die gebildeten Mengen Benzolchloride gemessen. Dieselben betragen als Durchschnitt von je zwei übereinstimmenden Versuchen: 0·034, 0·045, 0·02 *g*. Es ergibt sich demnach, wie zu erwarten war, daß bei gleichen elektrischen Bedingungen die Weite des Entladungsraumes eine wesentliche Rolle bei der Aktivierung des Chlors spielt. Eine ähnliche Abhängigkeit hat in anderen Fällen die Hemptinne beobachtet.

### c) Das Verhalten des aktiven Chlors.

Es erschien von Interesse zu wissen, ob diese Aktivität des Chlors auch auf längere Strecken erhalten bleibt. Die Prüfung geschah derart, daß das Entladungsgefäß verlassende Chlor durch eine 200 *cm* lange Röhre geleitet wurde, um sodann auf im Dunkeln befindliches Benzol einzuwirken.

Ein 50 *cm* langer Anteil des Rohres befand sich in einem Verbrennungsofen. Durch diese Anordnung konnte auf einfache Art das Verhältnis des entladenen Chlors sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen geprüft werden.

Es ergab sich zunächst, daß das entladene Chlor seine Aktivität auch auf lange Strecken bei gewöhnlicher Temperatur behält. Drei Versuche zeigten übereinstimmend, daß die jeweils in einer Stunde erhaltenen Mengen von Benzolchlorid 0·06, 0·05, 0·05 *g* betragen. Dieselbe Menge wurde früher erhalten, als das Benzol direkt hinter dem Entladungsgefäß geschaltet war. Wird hingegen das entladene Chlor erhitzt, so verliert es seine Aktivität gegenüber Benzol. Es ergab sich dies aus zwei Versuchen, die unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt wurden, wobei lediglich der 50 *cm* betragende Anteil des Glasrohres auf zirka 500° erhitzt wurde.

Bei 370° bildeten sich noch 0·0074 *g*, nicht viel mehr als durch die Einwirkung nicht entladenen Chlors auf Benzol.

Ich möchte hier eines Patentes von Sinding-Larsen<sup>1</sup> erwähnen, wonach dem durch Elektrolyse gewonnenen Chlor seine Aktivität durch Erhitzen desselben auf 700 bis 800° benommen werden soll. Es ist eine in den Kreisen der Technik bekannte Erscheinung, daß elektrolytisch gewonnenes Chlor aktiver ist als das auf chemischem Wege erhaltene und demzufolge zur Chlorkalkfabrikation nicht genommen werden kann.<sup>2</sup>

Ebenso verliert das entladene Chlor seine Aktivität, beziehungsweise wird dieselbe stark herabgedrückt, wenn dasselbe, bevor es auf Benzol einwirkt, durch Wasser geleitet wird. Da bildeten sich statt 0·045 *g* 0·01 *g* Benzolchloride. Diese Eigenschaft des entladenen Chlors steht in vollkommener Analogie mit der von P. V. Bevan<sup>3</sup> beobachteten Erscheinung des belichteten Chlors, das seine Eigenschaft, mit Wasserstoff zu reagieren, verliert, wenn es vorher durch Wasser geleitet wird.

---

<sup>1</sup> D. R. P. 99767 vom 12. Jänner 1898.

<sup>2</sup> Vergl. auch die Diskussion über diesen Gegenstand auf der IX. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. *Z. f. Ech.*, 1902, 503.

<sup>3</sup> *Proc. Royal Soc. London*, 72, 5; *C. B.*, 1903, II, 542.

d) **Versuche mit einem Entladungsgefäß aus Quarzglas.**

Um einen weiteren Einblick in die Bedingungen zu erhalten, welche der Bildung des aktiven Chlors zu Grunde liegen, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, in denen an Stelle des aus Glas gefertigten Entladungsgefäßes ein solches aus Quarzglas benützt wurde. In erster Linie wurden Gemenge von Benzoldampf und Chlorgas, welche durch kontinuierliches Durchleiten von Chlor durch das in der Kugel *a* im Entladungsgefäß befindliche Benzol erhalten wurden, der Entladung ausgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß bei sonst gleichen Bedingungen (das Gefäß aus Quarzglas war nahezu gleich dimensioniert wie das zu den Parallelversuchen genommene Glasgefäß) dem Entladungsgefäß aus Quarz eine bedeutende Mehrwirkung gegenüber dem aus Glas gefertigten zukam, wie dies aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist.

	Glas	Quarz	Mehrwirkung des Quarzes
1.	0·06	0·40	6·6
2.	0·04	0·22	5·5

Bei 1 wurde Gefäß Nr. 1, bei Versuch 2 Nr. 3 verwendet.

Es bilden sich demnach im Quarzgefäß unter sonst gleichen Bedingungen 5·5- bis 6·5 mal mehr Benzolchloride als im Glasgefäß. Diese Mehrwirkung des Quarzgefäßes gegenüber dem Glasgefäß konnte seine Erklärung nur in der Tatsache finden, daß Quarz für ultraviolette Strahlen weitaus durchlässiger ist wie Glas. Daraus würde folgen, daß die chemisch wirksamsten Strahlen im Ultraviolett zu suchen sind. Diese aber konnten dem das Quarzgefäß treffenden Tageslicht entstammen.

Der Versuch wurde daher in der Dunkelkammer wiederholt und auch hier, also unter Abschluß von Licht, wurde eine Mehrwirkung des Quarzes gegenüber dem Glase beobachtet.

	Glas	Quarz	Mehrwirkung des Quarzes <sup>1</sup>
	0·009	0·064	7

<sup>1</sup> Dieser Versuch wurde in Gefäß Nr. 3 ausgeführt.

Diese Mehrwirkung des Quarzes bei Abschluß von Licht läßt es gerechtfertigt erscheinen, daß die durch die stille elektrische Entladung gebildeten und chemisch wirksamen Strahlen im Ultraviolett zu suchen sind, so daß die Wirkung der Entladung eine photochemische wäre.

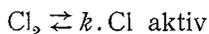
Die bedeutende Mehrwirkung des Quarzes bei den in Gegenwart von Licht vorgenommenen Versuchen zeigt, daß trotz der Umhüllung des Entladungsgefäßes mit einem dünnen Becherglas und verdünnter Schwefelsäure doch ultraviolette Strahlen zutreten konnten.

Wenn man hingegen Chlor allein der Entladung bei gewöhnlicher Belichtung aussetzt und in hinter dem Entladungsgefäß im Dunkeln befindliches Benzol einleitet, so ergibt sich keine Mehrwirkung des Quarzes gegenüber dem Glase.

In allen Fällen wurden auch hier nur 0·05 g Benzolchloride erhalten, gleichgültig, ob im Quarzgefäß oder Glasgefäß entladen wurde.

Ebenso ist keine Mehrwirkung des Quarzes zu beobachten, wenn Chlor allein bei Abschluß von Licht entladen wird.

Da die Mehrwirkung des Quarzes nur bei Gegenwart von Benzol beobachtet wird, so hat es den Anschein, daß bei der Entladung von Chlor allein das in Verwendung gestandene Glas jene Mengen chemisch wirksamer Strahlen durchließ, welche zur Bildung des Gleichgewichtes



genügten. Eine Mehrwirkung des Quarzes wird also nur dort eintreten können, wo das gebildete aktive Chlor sofort wieder weggenommen wird, wie dies z. B. der Fall ist, wenn sich im Entladungsgefäß gleichzeitig Benzol befindet.

Wenn die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Chlors in Gegenwart von Benzol den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist, so müßte auch eine Mehrwirkung des Tageslichtes auf ein in Quarz befindliches Gemenge von Chlor und Benzol gegenüber einem im Glase befindlichen stattfinden.

Ich konnte tatsächlich im Falle Benzol-Chlor eine solche Mehrwirkung beobachten, wobei Chlor kontinuierlich durch das Benzol strich. Es war interessant zu beobachten, daß die

Reaktion in den hinter einem Glasfenster befindlichen Gefäßen zunächst sehr langsam verlief, daß sie aber beim Öffnen des Fensters im Quarzgefäß in einem Falle so stark wurde, daß das Benzol zum Sieden kam, während die Temperatur im Glasgefäß sich kaum merklich steigerte. Sowohl im Glas- als auch im Quarzgefäße bemerkte man zunächst die Bildung weißer Nebel — wahrscheinlich Benzolhexachlorid —, dann die Ausscheidung von Kristallen.

In der Literatur findet sich die Angabe, daß das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Benzol im Sonnenlichte Benzolhexachlorid ist. Die hier erhaltenen Kristalle erwiesen sich jedoch nicht als einheitlich. Der größte Teil derselben ist wohl Benzolhexachlorid, doch sind daneben nicht unbeträchtliche Mengen von Substitutionsprodukten (beziehungsweise Substitutions- und Additionsprodukten) vorhanden. Eine Trennung derselben stieß auf zu große Schwierigkeiten. Da sich ergab, daß auch bei abgeschwächter Belichtung Salzsäure gebildet wird, müssen Substitutionsprodukte entstanden sein.

Diese Mehrwirkung des Quarzes bei der gewöhnlichen Belichtung macht es wahrscheinlich, daß das Maximum der chemisch wirksamen Strahlen im Ultraviolett liegt. Die bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Chlor ergaben, daß das Maximum der Wirkung nicht durch die ultravioletten Strahlen hervorgebracht wird. So zeigten Bunsen und Roscoe<sup>1</sup> beim Chlorknallgas, daß mehrere Maxima vorliegen und zwar bei  $\frac{1}{5} GH$  bis  $H$  und bei der Linie  $I$  des Spektrums. Sie fanden ferner, daß die Wirkung nach dem roten Ende des Spektrums hin rascher und regelmäßiger abnimmt als nach dem ultravioletten Ende hin. Morren<sup>2</sup> und Gernez<sup>3</sup> zeigten, daß das aus dem Chlor austretende Licht keine blauen Strahlen mehr enthält. Schramm<sup>4</sup> erhielt ähnliche Ergebnisse wie Bunsen und Roscoe bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf Gemenge von Brom und Toluol, Brom und Äthyl-

---

<sup>1</sup> Pogg. Annalen, 108, 270.

<sup>2</sup> C. r., 1869, 376.

<sup>3</sup> C. r., 1872, 660.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 1887, 300.

benzol etc. Wenn auch die Zerlegung des Lichtes bei diesen Versuchen mit Quarzprismen ausgeführt wurde, so war immerhin das Chlor-, beziehungsweise Bromgemenge in Glasgefäßen, welche die ultravioletten Strahlen teilweise absorbieren, der Belichtung ausgesetzt.

Ich habe daher auch einen Versuch gemacht, ein Chlorbenzolgemenge mit einer Quecksilberquarzlampe zu belichten und auch hier zeigte sich, daß die Reaktion im Quarzgefäß eine weitaus intensivere ist als im Glasgefäß.

Aus den in dieser Arbeit angeführten Versuchen ergibt sich zunächst, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen der Wirkung solchen Chlors gemacht werden muß, das durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes aktiv wird und seine Aktivität behält und solchen Chlors, das erst dann reaktionsfähig wird, wenn es mit dem zu reagierenden Stoffe der Lichtwirkung ausgesetzt wird.

Es scheint, daß sowohl Entladung allein als auch Licht allein eine wenn auch nur geringe Aktivität erzeugt.<sup>1</sup> Eine vielfach größere Menge aktiven Chlors erhält man erst durch die gleichzeitige Einwirkung beider Faktoren. Der Fall wäre dann so aufzufassen, daß die Elektrizität das Licht oder umgekehrt das Licht die Elektrizität katalytisch beeinflusst oder auch so, daß Licht allein und Entladung allein Katalysatoren wären, welche gemeinsam eine multiple Wirkung ausüben.

Ob nun das durch die Anwesenheit des Lichtes und der Entladung entstandene aktive Chlor eine neue Modifikation desselben darstellt, läßt sich auf Grund der bisherigen Versuche nicht entscheiden. Es ist möglich, daß das so dargestellte aktive Chlor eine dem Ozon analoge Modifikation des Chlors ist, worüber wohl in erster Linie die Kenntnis der physikalischen Konstanten Aufschluß geben würde. Es ist aber auch möglich, daß die Aktivität des entladenen und belichteten Chlors auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, wofür die Erhöhung der Aktivität durch die Gegenwart geringer Menge Feuchtigkeit spricht. Ich gedenke, die Einwirkung entladenen

---

<sup>1</sup> Nach Burgess und Chapman, *Proceed. Chem. Soc.*, 20, 52 und Mellor, *C. B.*, 1904, II, 290.

Chlors auch auf andere Körper auszudehnen, um einen Einblick in das Wesen der Aktivität zu erhalten.

Herr B. Larsen hat mich bei der Ausführung der Versuche in dankenswerter Weise unterstützt.

---

Am Schlusse dieser Mitteilung gebe ich eine Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des ultravioletten Lichtes auf Chlor entsteht aktives Chlor.

2. Diese Aktivität des Chlors wird stark vermindert, wenn einer dieser Faktoren, Licht oder Entladung, wegfällt.

3. Der Grad der Aktivität ist von der Größe des Dielektrikums und von der Trocknung abhängig.

4. Das entladene Chlor behält seine Aktivität bei gewöhnlicher Temperatur auch auf lange Strecken.

5. Die Aktivität geht durch Erhitzen oder durch Berührung mit Wasser verloren.

6. Die Frage, ob das durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes gebildete aktive Chlor eine neue Modifikation desselben darstellt, oder ob die Aktivität auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, ist noch zu entscheiden.

7. Das Maximum der Wirkung des Tageslichtes auf ein Gemenge von Chlor und Benzol liegt im Ultraviolett.

---