

## Zum Verhalten von Benzol und seinen Homologen in der positiven Säule der Glimmentladung

Von H. KROEPELIN, K. WIENKE und A. WILDT

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 12 a, 752 [1957]; eingegangen am 23. August 1957)

Seit einer Reihe von Jahren untersuchen wir das Verhalten von Benzol und Benzolderivaten nach Methoden, wie sie von SCHÜLER<sup>1-4</sup> zuerst angegeben wurden. Neben der Emission und Absorption im Ultraviolett interessierten uns die schwerflüchtigen sowie die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte. Die verwendete Apparatur wich nur in den Dimensionen und einigen Einzelheiten von der SCHÜLERS ab. Als Leitgas wurde vorwiegend Wasserstoff verwendet.

### 1. Absorption und Emission

a) Neben der Emission wurde auch die Absorption des emittierenden Plasmas verfolgt. Dabei zeigte sich, daß bereits bei geringen Stromstärken der Entladung die Absorption der Banden stark abnimmt; bei weiterer Erhöhung der Stromstärke erfolgt der weitere Abfall nur noch sehr langsam (vgl. Abb. 1). Das Umbiegen der Kurven in den langsam abfallenden Teil erfolgt bei um so geringeren Stromstärken, je länger die Seitenkette ist.

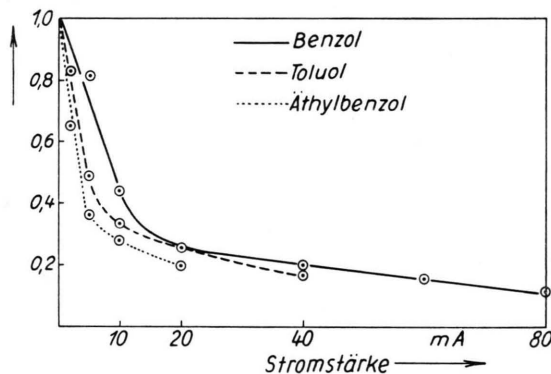


Abb. 1. Abhängigkeit der Absorption von Benzolkohlenwasserstoffen von der Stromstärke. Die eingezeichneten Meßpunkte stellen z. Tl. Mittelwerte dar, bei Benzol aus den Banden 2528 Å, 2471 Å, 2417 Å; bei Toluol aus 2667 Å, 2630 Å, 2603 Å; Äthylbenzol wurde bei 2622 Å ausgewertet.

b) Die Abhängigkeit der Intensität der Emissionsbanden von der Stromstärke scheint in verschiedenen Wellenlängenbereichen nicht die gleiche zu sein (vgl. Abb. 2). In Abb. 2 ist die Intensitätsdifferenz von je 2 Banden des Benzols (2739 und 2817 Å) und des Toluols (2698 und 2797 Å) gegenüber dem umgebenden Untergrund dargestellt als Funktion der Stromstärke. Die gesamte Intensität (Bande + Untergrund) steigt monoton mit der Stromstärke an.

<sup>1</sup> H. SCHÜLER, Z. Phys. 93, 611 [1935].

<sup>2</sup> H. SCHÜLER, Z. Phys. 41, 381 [1940].

<sup>3</sup> H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950].

c) Neu beobachtet wurde ein kontinuierliches Absorptionsgebiet nach der kurzwelligen Seite, die ein schwach ausgeprägtes Maximum in der Nähe von 2350 Å hat. Diese Absorption wird bei höheren Stromstärken besonders auffällig.

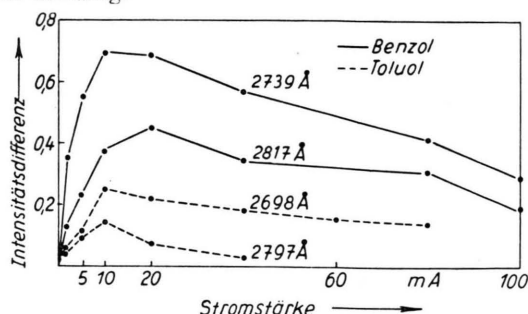


Abb. 2. Intensitätsdifferenz von Emissionsbanden des Benzols und Toluols gegen den umgebenden Untergrund in Abhängigkeit von der Stromstärke.

d) Toluol zeigt in Emission ein zusätzliches Kontinuum oberhalb 3000 Å, das erst bei Stromstärken zwischen 60 und 80 mA erscheint. Es ist dies wahrscheinlich das gleiche Kontinuum, das von SCHÜLER bei der Emission von Diphenyläthan (Dibenzyl) beschrieben wurde, als dessen Träger er das Benzalradikal  $C_6H_5CH$  annahm<sup>5</sup>.

e) Stark belichtete Aufnahmen der Benzolemission bei Zusatz von Bromwasserstoff (HBr) zeigten zwei bisher nicht beschriebene Emissionsbanden bei 2483,9 und 2471 Å; ihre Lage stimmt mit zwei Absorptionsbanden überein.

2. An höhermolekularen Reaktionsprodukten wurde bei Benzol das schon von SCHÜLER beschriebene Diphenyl, bei Toluol außer dem gleichfalls beschriebenen Diphenyläthan als neues und unerwartetes Produkt Phenanthren gefunden.

3. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch analysiert. Bei Benzol (80 mA) wurden gefunden (Die Summe der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe gleich 100 gesetzt.):

Vol.-%			Vol.-%		
Methan	$CH_4$	2,3	Methylacetylen (Propin)	$C_3H_4$	5,1
Äthylen	$C_2H_4$	8,6	Diacetylen	$C_4H_2$	2,3
Acetylen	$C_2H_2$	23,8	Benzol	$C_6H_6$	50,5
Propylen	$C_3H_6$	4,2	Toluol	$C_7H_8$	3,2

Bei Toluol (80 mA) wurden u. a. gefunden:  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_2$ , Butylen  $C_4H_8$ , Benzol, Toluol und Äthylbenzol.

Besonders bemerkenswert erscheint uns einmal das Mengenverhältnis der verschiedenen Spaltprodukte, besonders aber der Aufbau der höheren Homologen (Toluol aus Benzol, Äthylbenzol aus Toluol). Die Bildung von Benzol aus Toluol ist schon bei 40 mA emissionspektroskopisch deutlich zu erkennen.

<sup>4</sup> H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta 6, 288 [1954].

<sup>5</sup> H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Z. Naturforschg. 12 a, 334 [1957].

