

Stellungnahme zu der Erwiderung von L. Andrusow¹⁾.

Von Dr. F. RASCHIG,²⁾ Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 23. Dezember 1927)

In seiner vorstehenden Erwiderung gibt Andrusow die Bildung von Hydrazin bei der Verbrennung des Ammoniaks mit zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Sauerstoffmengen zu. Damit ist die eigentliche Streitfrage entschieden, und ich könnte die Wiederholung der schon vorher vorgebrachten Ansichten Andrusows mit Stillschweigen übergehen, wenn er nicht neuerdings Meinungen äußerte, die ich nicht unwidersprochen hingehen lassen kann.

3. Auch nach meiner Theorie, bei der Annahme des Imids als erstem Zwischenprodukt, führt die Einwirkung eines zweiten Moleküls Ammoniak auf dieses zu Stickstoffverlusten, denn es bildet sich nach $\text{NH} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4$ Hydrazin, das am Katalysator unter Bildung von N_2 zerfallen oder verbrannt werden wird.

Die früher von mir aufgestellte Gleichung $2\text{NH} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, die ich selbst in der letzten Arbeit nicht aufrechterhalten habe, könnte nur dann nicht zur Erklärung der Stickoxydbildung herangezogen werden, wenn man annehmen wollte, das Diimid müßte unbedingt in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen. Daß es dieses tut, folgert Andrusow aus seiner Annahme, es trete in der Reaktion eines zweiten Moleküls Ammoniak auf das Erstprodukt, bei der wirklich Verlust an gebundenem Stickstoff stattfindet, als Zwischenprodukt auf, weil dieses Erstprodukt Nitroxyl ist. Also ein Zirkelschluß, dessen Folgerung hinfällig wird, sobald man nicht Nitroxyl als Erstprodukt ansieht.

4. Die Ansicht, daß Nitroxyl unter allen Umständen vorwiegend Stickoxydul bilden müsse, habe ich nie gehabt. Ich habe nur gesagt, daß wir keine andere Reaktion des Nitroxyls kennen, und daß es daher den Boden der Tatsachen verlassen heißt, wenn man mit anderen Reaktionsmöglichkeiten operiert.

¹⁾ Siehe vorhergehende Abhandlung.

²⁾ F. Raschig Ztschr. angew. Chem. 40, 1183 [1927].

5. Das Nitroxyl ist ebensowenig als Zwischenstufe der Hydrierung des Stickoxyds wie als Zwischenstufe der Ammoniakoxydation nachgewiesen. Man kann nicht die eine Hypothese als Beweis für die andere annehmen.

6. Woraus schließt Andrusow, daß ich offenbar annehme, auch bei der katalytischen Ammoniakverbrennung müsse Hydrazin nachzuweisen sein, und sogar leicht? Ich bin mir nicht bewußt, darüber je eine Meinung geäußert zu haben; ich muß im Gegenteil annehmen, daß das Hydrazin durch den Kontakt äußerst leicht zerstört wird, so daß sein Nachweis zum mindesten sehr schwierig sein wird.

Die Entscheidung, ob die Energie zur Abspaltung des Imids aus dem Chloraminmolekül aus der Neutralisationswärme (?), dem Kochen oder sonst woher genommen wird, überlasse ich Andrusow; Tatsache ist, daß aus Chloramin unter der Einwirkung von Natronlauge neben Stickstoff auch Wasserstoff in erheblicher Menge entwickelt wird, dessen Bildung ich mir nur durch den Zerfall vorher entstandenen Imids erklären kann. Und da zur Hydrazinbildung die Anwesenheit von Alkali nötig ist und die beste Hydrazinausbeute gerade bei der Zusammensetzung $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$ erhalten wird, drängt sich mir der Schluß auf, daß zunächst aus $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ wird, und daß erst das so entstandene Imid sich an Ammoniak zu Hydrazin anlagert.

7. Die Meinung, daß die Nitroxyltheorie auf der Voraussetzung beruht, daß bei der Ammoniakoxydation kein Hydrazin entstehen kann, ist nicht nur die meine, sondern sie wurde früher von Andrusow selbst ausgesprochen in den Worten: „Und da in den Reaktionsprodukten weder Hydroxylamin noch Hydrazin auch nicht bei niedrigen Temperaturen . . . nachgewiesen werden konnten, so wurde in Abhandlung I das bis jetzt noch nicht isolierte und sehr unbeständige Nitroxyl (HNO) als Hauptzwischenprodukt der NH_3 -Oxydation vermutet.“ [A. 2.]

Quarzlampe und Quecksilbervergiftung.

Von Dr. A. Buss, Berlin.

(Eingeg. 27. Januar 1928.)

In der Dezembersitzung der Gesellschaft für innere Medizin und Kinderheilkunde, in der Prof. Fleischmann über die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Quecksilbervergiftungen berichtete, wies Prof. Zangger¹⁾ auf seine Beobachtung hin, daß bei der Gleichstromquecksilberlampe an der Anode Quecksilber verdampft. Ich kann diese Beobachtung bestätigen. In meinem Laboratorium wird an Stelle der bekannten Analysenquarzlampe eine Bachsche Höhensonne mit einem Ansatz für UV-Dunkelfilter verwendet. Die Lampe selbst befindet sich verstellbar über dem Arbeitstisch, so daß mit Leichtigkeit ein beliebig großes Arbeitsfeld zu erhalten ist. Bei den zahlreichen Quecksilberbestimmungen in Harn und Speichel, die in meinem Laboratorium ausgeführt werden, fiel mir auf, daß jedesmal, wenn die Quarzlampe längere Zeit, manchmal acht bis zehn Tage ununterbrochen brannte, die in diesem Zimmer vorgenommenen Quecksilberbestimmungen etwas zu hohe Werte ergaben. Bei einer gründlichen Besichtigung der Lampe wurde in dem Ansatz ein Kügelchen Quecksilber von etwa 1 g Gewicht gefunden.

Bei den Quecksilberuntersuchungen nach der Methode Stock ist natürlich unbedingt zu vermeiden, daß etwa die Laboratoriumsluft Quecksilberdampf enthält. Die Herkunft des

Quecksilberkügelchens in dem Ansatz konnte aber nur aus dem Brenner selbst stammen, und tatsächlich fand ich mit der Lupe an der Einführung der Anode des Brenners geringe Mengen von metallischem Quecksilber. Ich vermutete, daß die Lampe zufällig nicht in Ordnung wäre, und sandte sie im August 1927 an die Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau, zur Untersuchung. Die Quarzlampen-Gesellschaft schrieb mir, daß sie die Lampe eingehend geprüft hätte, daß die Zündung normal erfolgte und der Brenner in Ordnung sei. Nochmals wies ich die Quarzlampen-Gesellschaft auf die Tatsache hin, daß aus dem Brenner Quecksilber ausgetreten sei, und bat dringend um sorgfältigste Nachprüfung, da ich das Entweichen von Quecksilberdampf unbedingt vermeiden müsse. Wiederum antwortete die Quarzlampen-Gesellschaft, der Brenner sei tatsächlich in Ordnung, und fuhr in ihrem Brief fort: „Bei dem von Ihnen wahrgenommenen Quecksilberentweichen kann es sich nur um ganz geringfügige Quecksilberkügelchen handeln, die sich wegen, wenn auch nur momentaner, Überspannung aus dem Pol herausdrücken mußten. Es handelt sich aber keineswegs um Quecksilber aus dem Brenner selbst, sondern nur um etwas Dichtungsquecksilber, das sich oberhalb der Hauptabdichtung befindet. Selbst wenn die Hälfte dieses Dichtungsquecksilbers verloren ging, würde der Brenner immer noch höchst einwandfrei weiter funktionieren.“

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 69 [1928].