

Mikromethode umgearbeitet, und so geht diese Entwicklung Schritt für Schritt mit innerer Notwendigkeit weiter.

So einfach heute das Verfahren ist, so unerreichbar fern erschien damals das Ziel, eine Methode auszubauen, die allgemein anwendbar ist und nicht an den einzelnen unerfüllbaren Anforderungen an Geschicklichkeit stellt.

In seinem Buche hat Pregl selbst auf diesen dornenvollen Weg hingewiesen. Es würde zu weit führen, all diese Einzelheiten hier zu schildern. Der sachliche Erfolg beweist, daß der beschrittene Weg zum richtigen Ende geführt hat. So veraltet der früheren Generation der Liebig'sche Kohlenofen erscheint, so überholt sind heute die meterlangen Verbrennungsöfen. Elementaranalysen aller Elemente, Alkyl- und Molekulargewichtsbestimmungen können mit maximal 10 bis 15 mg Substanz an einem Tage bewältigt werden, und zwar mit größerer Genauigkeit denn je. Allmählich faßt die wissenschaftliche Welt Zutrauen zu den Methoden der Mikrochemie. Besonders die Entwicklung der Biochemie drängt zu deren Anwendung. Und mit diesem Steigen des Vertrauens wächst die Zahl der Probleme. Die Zeitschrift „Mikrochemie“ (Haim & Co., Wien) wird gegründet, und der Festband, der vor Jahresfrist anläßlich Pregls 60. Geburtstage erschien, gibt Zeugenschaft für die Entwicklungsmöglichkeiten dieser Arbeitsrichtung. Die Skepsis der wissenschaftlichen Welt schwindet allmählich, und in gleichem Maße stellen sich äußere Anerkennungen ein. Schon 1914 wird ihm der Lieben-Preis zuteil, im Jahre 1923 erfolgt die Verleihung des Ehrendoktorates von Göttingen, und im gleichen Jahre wird ihm der Nobelpreis für Chemie verliehen. Pregl ist inzwischen Hofrat geworden, der Stolz der alma mater Carola-Francisca. Aber er bleibt der bescheidene stille Mann.

Güte kennzeichnet sein Wesen. Er steuert der Not der Studierenden. Aus allen Ländern und Instituten strömen nun im Grazer Institut junge Kräfte zusammen, die unter Pregls Leitung und unter der seines Schülers Hans Lieb die neue Methode erlernen und in die

Welt hinaustragen, denn Pregls Verfahren ist der größte Fortschritt in der Ausführung der Elementaranalyse seit Justus von Liebig gewesen, und der jetzige Triumphzug der Biochemie ist nicht zum geringsten Pregls Werk zu danken.

Pregl war ein hinreißender Lehrer. Seine leidenschaftliche Wahrheitsliebe hinterließ den Hörnern den tiefsten Eindruck. Als Institutsdirektor war es auch seine Pflicht, sich mit den forensisch-chemischen Untersuchungen zu beschäftigen. Und auch in diesem Zweige seiner Tätigkeit zeigte er sich als Meister; ist doch die deutsch-südslawische Grenze, um nur ein Beispiel zu nennen, das klassische Land der Arsengiftmorde, und gerade die Beschäftigung mit diesen an sich tragischen Fällen hat sich scheinbar als ungemein anregend auf die Entwicklung seiner Hauptprobleme ausgewirkt.

Die ständigen Aufregungen der 15 Jahre, in denen er sein Werk geschaffen hat, haben Pregl früh altern lassen. In Fritz Pregl begegnen wir jenem Typus des Forschers in reinster Art, den W. Ostwald als den Romantiker bezeichnet hat. Eine große Idee beherrscht das Leben, sie wird der Leitstern aller Handlungen, und er muß in ihrer Verfolgung durch alle Himmel und Höllen des Forscherdaseins gehen. Arzt von Beruf, wird er zum Virtuosen der analytischen Chemie. Scheint es nicht wunderlich, daß in dem kleinen Innsbrucker Laboratorium ein Physiologe und der nachmalige Psychiater de Crinis sich zusammenfanden und eine chemische Fundamentalmethode von Grund aus reformierten?

Eine Pleuritis mit nachfolgender Herzschwäche hat ihn von uns genommen. Österreich und die ganze deutsche Wissenschaft verlieren in ihm einen Repräsentanten, dessen Name Weltgeltung besitzt. Wir, der engere Kreis, die wir ihn an der Arbeit sahen, wollen sein Andenken besonders ehren; er ist uns Lehrmeister und väterlicher Freund gewesen.

S. Edlbacher. [A. 176.]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XVI¹⁾. Die Einwirkung elektrischer Entladungen auf gasförmige Elemente und Verbindungen.

Von Dr. H. GEHLEN, Königsberg i. Pr.

(Eingeg. 1. Dezember 1930.)

I. Elemente.

Seit langem haben von den drei gasförmigen Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff besondere Modifikationen, die sich gegenüber den gewöhnlichen Gasen durch eine stark gesteigerte Reaktionsfähigkeit auszeichnen, das Interesse des Chemikers wie auch des Physikers auf sich gelenkt. Der Grund für dieses große Reaktionsvermögen liegt in dem Auftreten einer anderen Molekulargröße. Beim Sauerstoff besteht das Molekül der aktiven Form — des Ozons — aus drei Atomen, und beim Stickstoff und Wasserstoff treten die freien Atome auf²⁾).

¹⁾ XV. Mitteilung dieser Reihe s. Ztschr. angew. Chem. 43, 1057 [1930].

²⁾ Neben dem dreiatomigen Ozon ist auch einatomiger Sauerstoff beobachtet worden. Näheres siehe: P. Harteck u. U. Kopsch, Naturwiss. 1929, 727; Ztschr. Elektrochem. 36, 714 [1930]. Für die Existenz eines dreiatomigen Wasserstoffs (Hyzon) spricht zur Zeit nur das Auftreten von positiv geladenen H₃-Partikeln im Kanalstrahlenrohr (F. Paneth, E. Klever u. K. Peters, Ztschr. Elektrochem. 33, 102 [1927]). Ob die kürzlich von G. M. Schwab und F. Seufferling (Ztschr.

Für die Erzeugung der aktiven Formen dieser Gase stehen uns im wesentlichen nur physikalische Methoden zur Verfügung. Die Darstellung des Ozons durch Einwirkung sogenannter dunkler oder stiller elektrischer Entladungen ist schon so alt und allgemein bekannt, daß hier von einer Besprechung dieses Verfahrens abgesehen werden kann, zumal auch seit seiner Entdeckung nichts prinzipiell Neues hinzugekommen ist. Hingegen ist die Darstellung von aktivem Stickstoff und Wasserstoff erst in den letzten Jahren grundlegend bearbeitet worden. Das Prinzip des Verfahrens ist sehr einfach, es besteht darin, daß man das betreffende Gas unter vermindertem Druck einer elektrischen Entladung aussetzt.

Aktiver Stickstoff.

Der aktive Stickstoff ist zum ersten Male im Jahre 1900 von E. Warburg und von P. Lewis untersucht (Elektrochem. 34, 654 [1928]) beobachtete aktive Modifikation des Wasserstoffs, die sie im Ozonisator unter Atmosphärendruck hergestellt haben, aus mehratomigen Molekülen besteht, müssen erst noch weitere Untersuchungen lehren.

und dann von 1911 bis 1918 von R. J. Strutt eingehend erforscht worden; in neuerer Zeit noch besonders von Tiede und seinen Mitarbeitern, von Bay und Steiner, von Wrede, von Willey und von Kneser. Zu seiner Erzeugung wendet man eine kondensierte Entladung unter vermindertem Druck an. Die Apparatur besteht aus einem Induktorium, einer

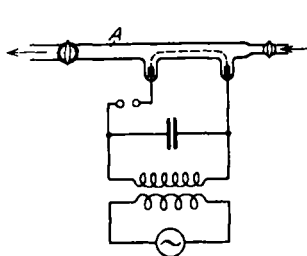


Abb. 1.

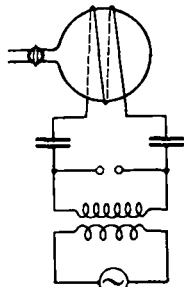


Abb. 2.

Funkenstrecke und Kondensatoren und ist in Abb. 1 und 2 schematisch wiedergegeben. Abb. 1 stellt die Apparatur dar, wie sie gewöhnlich für Untersuchungen im strömenden Gas verwendet wird, während Abb. 2 eine Apparatur zeigt, die mit elektrodloser Ringentladung arbeitet, wie sie meistens für Demonstrationszwecke benutzt wird.

Physikalisch macht sich die Anwesenheit des aktiven Stickstoffs dadurch bemerkbar, daß auch nach dem Ausschalten des elektrischen Stromes, unter Umständen viertelstundenlang, ein mehr oder weniger intensives gelbes Nachleuchten zu beobachten ist und bei strömendem Gas die Rohrleitungen der Apparatur oft meterweit hinter der erzeugenden Entladung gelb aufleuchten; chemisch, wie schon erwähnt, dadurch, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion mit anderen Elementen und Verbindungen eintritt. So bildet der aktive Stickstoff z. B. mit vielen Metallen schon bei Zimmertemperatur Nitride.

Nach der Entdeckung des aktiven Stickstoffs ging das Bestreben der Physiker und Chemiker zunächst dahin, die Bedingungen kennenzulernen, unter denen die größtmögliche Ausbeute zu erzielen ist, einmal, was die Reinheit des Ausgangsmaterials anbelangt, das andere Mal, was die Art der elektrischen Entladung und den Druck betrifft. Schon relativ frühzeitig hat sich hierbei ergeben, hauptsächlich durch die Arbeiten von Tiede und Domcke³⁾, daß man bei Anwendung von extrem reinem Stickstoff überhaupt kein aktives Gas erhalten kann, und daß ein geringer Prozentsatz gewisser anderer Gase für die Bildung der aktiven Form unbedingt notwendig ist. Solche Gase, nach fallender Wirksamkeit geordnet, sind: Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Acetylen, Äthylen, Methan, Sauerstoff, Chlor und Wasserstoff⁴⁾. Die Rolle, welche diese Gase bei der Bildung des aktiven Stickstoffs⁵⁾ spielen, und — im Zusammenhang damit —

der Mechanismus der Bildung selbst sind erst ganz neuerdings einigermaßen aufgeklärt worden, obwohl die restlose Lösung des Problems noch nicht gelungen ist.

Hiernach hat man sich den Bildungsmechanismus etwa folgendermaßen vorzustellen: Durch die elektrischen Entladungen werden aus dem elementaren Stickstoff Stickstoffatome erzeugt, deren Rekombination aber zu normalen Stickstoffmolekülen durch die Gefäßwandungen katalytisch beschleunigt wird, wenn man ganz reinen Stickstoff verwendet. Die Reaktion ist also heterogen, und man sieht kein gelbes Nachleuchten. Sind jedoch Fremdgase vorhanden, hauptsächlich Wasserdampf — die Verhältnisse liegen hier anscheinend ganz ähnlich wie beim aktiven Wasserstoff —, so überziehen diese die Gefäßwandungen, und die Rekombination der Stickstoffatome erfolgt jetzt in der Gasphase, also homogen und langsamer, und man kann das gelbe Nachleuchten beobachten.

Neben der Reinheit des Ausgangsmaterials spielen für die Ausbeute an aktivem Stickstoff die Art der Entladung und der Druck eine große Rolle. So gelang es Wrede⁶⁾, durch Anwendung der Gleichstromstoßfunkenentladung außerhalb der erzeugenden Entladung Atomkonzentrationen von 30% zu erhalten, während die früher erreichten Konzentrationen kaum 2–3% überschritten. Der günstigste Druck beträgt etwa 2 mm Quecksilber.

Von den chemischen Reaktionen des aktiven Stickstoffs seien kurz folgende erwähnt: Mit Bor, Arsen und Schwefel bildet er Nitride⁷⁾. Mit Schwefel entstehen dabei die Verbindungen $(NS_2)_x$, N_2S_6 und N_4S_6 , letzteres in überwiegender Menge⁸⁾. Mit molekularem Wasserstoff bildet er kein Ammoniak, wohl aber mit aktivem Wasserstoff⁹⁾. Mit Halogenen, Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd reagiert er nicht. Ammoniak wird lebhaft zersetzt¹⁰⁾. Mit Sauerstoff oder Ozon läßt sich Oxydbildung nur spektroskopisch nachweisen, es bildet sich offenbar Stickoxyd¹¹⁾. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zerfallen, nicht aber Chlorwasserstoff, andererseits wird in Gemischen mit Wasserstoff und Halogenen wohl Chlorwasserstoff gebildet, aber kein Bromwasserstoff und Jodwasserstoff¹²⁾. Mit Stickoxyd bildet sich Stickstofftrioxyd, wobei eine charakteristische Lumineszenz auftritt¹³⁾. Mit Schwefelkohlenstoff reagiert aktiver Stickstoff unter Bildung eines blauen Stickstoffsulfides von der Formel $(NS)_x$ und von Kohlenstoffmono-sulfid. Mit Chlorschwefel und Schwefelwasserstoff wird Schwefelstickstoff N_4S_6 gebildet¹⁴⁾. Zinnchlorid und Titan-tetrachlorid geben Nitride¹⁵⁾.

Für die chemische Wirksamkeit des aktiven Stickstoffs kommen aber wahrscheinlich, nach den Untersuchungen von E. Tiede und H. Chomse (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1839 [1930]) nur die freien Atome in Frage.

³⁾ E. Wrede, Ztschr. Physik 54, 53 [1929].

⁷⁾ R. J. Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 88, 539 [1913].

⁸⁾ W. Moldenhauer u. A. Zimmermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2390 [1929].

⁹⁾ E. Tiede u. H. Chomse, ebenda 63, 1839 [1930]. Mit molekularem Wasserstoff entstehen geringe Mengen von Hydrazin (W. Steiner, Ztschr. Elektrochem. 36, 807 [1930]).

¹⁰⁾ E. J. B. Willey u. E. K. Rideal, Journ. chem. Soc. London 1927, 669.

¹¹⁾ H. Sponer u. J. Hopfield, Physical Rev. 27, 640 [1926].

¹²⁾ E. J. B. Willey u. E. K. Rideal, l. c.

¹³⁾ A. Koenig, Ztschr. Elektrochem. 21, 267 [1915]. R. J. Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 86, 56 [1911].

¹⁴⁾ R. J. Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 88, 539 [1913].

¹⁵⁾ R. J. Strutt, ebenda (A) 85, 219 [1911].

³⁾ E. Tiede u. E. Domcke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 420 [1914].

⁴⁾ R. J. Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 91, 303 [1915]. K. F. Bonhoeffer u. G. Kaminsky, Ztschr. physikal. Chem. 127, 385 [1927].

⁵⁾ Der aktive Stickstoff ist nicht einheitlicher Natur, er besteht aus freien Atomen und aus sog. metastabilen Molekülen. Das Verhältnis dieser beiden aktiven Modifikationen hängt von der Art der erzeugenden Entladung ab. Nach Untersuchungen von Z. Bay u. W. Steiner (Ztschr. Elektrochem. 35, 733 [1929]; Ztschr. physikal. Chem. B 3, 149 [1929]) und von J. Kaplan (Physical Rev. [2] 33, 189 [1929]) überwiegen bei nicht kondensierter Entladung die metastabilen Moleküle.

Mit organischen Verbindungen bildet der aktive Stickstoff Blausäure¹⁶⁾, nicht jedoch mit Methan¹⁷⁾.

Die Einwirkung des aktiven Stickstoffs auf Metalle führt im allgemeinen zur Bildung von Nitriden¹⁸⁾. Ganz besonders interessant ist sein Verhalten gegenüber den Alkalimetallen. Schon Salet¹⁹⁾ und Zehnder²⁰⁾ beobachteten bei der Einwirkung von elektrisch angeregtem Stickstoff auf Alkalimetalle die Bildung von Produkten, die bei der Zersetzung mit Wasser Ammoniak lieferten. Auch Strutt²¹⁾ erhielt mit aktivem Stickstoff und Natrium Verbindungen, die mit Wasser in derselben Weise reagierten, also offenbar Nitride waren. Als dann aber im vorigen Jahre Moldenhauer und Möttig²²⁾ diese Versuche wiederholten, fanden sie überraschenderweise keine Nitride, wohl aber zeigten die gebildeten Produkte alle Eigenschaften der Azide, und auf Grund dieser Versuche bestritten sie, daß bei der Reaktion zwischen aktivem Stickstoff und Alkalimetallen Nitride gebildet würden. Dieser offenbare Widerspruch zwischen den Arbeiten von Strutt und den früheren Autoren einerseits und Moldenhauer und Möttig andererseits ist nun in einer ganz neuerdings erschienenen Arbeit von Wattenberg²³⁾ aufgeklärt worden. Dieser fand nämlich, daß beide Autoren Recht hatten, und daß je nach den Versuchsbedingungen entweder die Nitride oder die Azide gebildet werden. Die Verhältnisse liegen hier offenbar so, daß in primärer Reaktion die Nitride entstehen, und daß diese dann weiterhin in Azide übergehen. Was man schließlich als Endprodukt bei der Reaktion zwischen aktivem Stickstoff und Alkalimetallen²⁴⁾ erhält, hängt ab: 1. von der Art des Alkalimetalles, 2. von der Temperatur, 3. von der Verteilungsform der Alkalimetalle.

Arbeitet man mit Natrium in feiner Verteilung (als Spiegel) und läßt die Reaktion nur kurze Zeit vor sich gehen, so erhält man Nitrid. Läßt man aber die Reaktion längere Zeit dauern, so erhält man Azid. Moldenhauer und Möttig haben nun bei ihren Versuchen die Metalle in kompakter Form angewendet, mußten also die Reaktion, um sie zu Ende zu führen, längere Zeit gehen lassen, und so ist es verständlich, daß sie Azide finden, während Strutt, der mit fein verteilten Metallen arbeitete, nur Nitride beobachtete.

Beim Kalium aber ist auch bei kurzer Einwirkungsdauer des aktiven Stickstoffs — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — überhaupt kein Nitrid zu erhalten, hier geht offenbar die zweite Reaktion so schnell vor sich, daß man nur Azid erhält. Man könnte nun vermuten, daß beim Kalium auch primär kein Nitrid entsteht, daß vielmehr gleich Azid gebildet wird. Jedoch ist diese Annahme deswegen unwahrscheinlich, weil Wattenberg zeigen konnte, daß auch beim Kalium

schon bei 100° beträchtliche Mengen Nitrid entstehen, und daß bei 200° fast das gesamte Reaktionsprodukt aus Nitrid besteht.

Aktiver Wasserstoff.

Eine besondere aktive Form des Wasserstoffs ist dem Chemiker schon seit langem unter dem Namen nascierender Wasserstoff bekannt, wie er beim Auflösen von Metallen in Säuren oder bei der Elektrolyse entsteht, und dessen besonders ausgeprägte reduzierende Wirkungen schon vielfache Anwendung finden. Jedoch deckt sich der Begriff des aktiven Wasserstoffs (in Analogie mit dem aktiven Stickstoff) nicht völlig mit dem Begriff des Wasserstoffs im statu nascendi, denn in diesem sind die Wasserstoffatome — die Träger der aktiven Eigenschaften — nicht eigentlich als frei zu betrachten, sondern sind an den Metallen, an denen sie zur Abscheidung gelangen, adsorbiert. Im Gegensatz dazu beziehen sich die im folgenden geschilderten Darstellungen und Eigenschaften des aktiven Wasserstoffs auf die freien Wasserstoffatome.

Für ihre Darstellung kommen im wesentlichen drei Methoden in Frage, von denen uns hier die letzte besonders beschäftigen wird. Die ersten Arbeiten über die freien Wasserstoffatome veröffentlichte Langmuir²⁵⁾, der sie durch thermische Dissociation an glühenden Wolframdrähten erhielt. Eine andere Methode, die auf einer sensibilisierten Lichtreaktion beruht, stammt von Cario und Franck²⁶⁾ und besteht darin, daß ein mit Wasserstoff und mit einem Tropfen Quecksilber beschicktes Quarzrohr mit dem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt wird. Die uns hier am meisten interessierende dritte Methode ist von Wood²⁷⁾ angegeben worden und besteht in der Behandlung von Wasserstoff unter vermindertem Druck mit einer Glimmentladung.

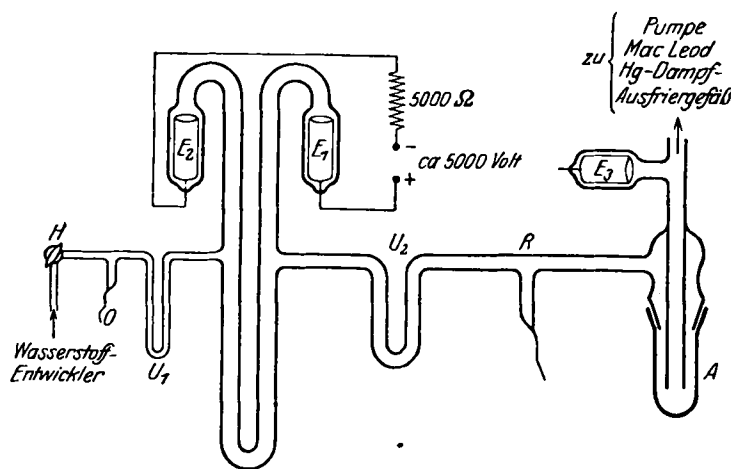


Abb. 3.

Die Apparatur ist in Abb. 3 abgebildet. Die Entladungsstromstärke zwischen den zylinderförmigen Elektroden E_1 und E_2 schwankt zwischen 0,1 und 0,5 Ampere. Der Wasserstoff tritt bei H mit einer Geschwindigkeit von einigen Metern pro Sekunde bei einem Druck von etwa 0,5 mm ein. Die Stoffe, die mit dem aktiven Wasserstoff in Reaktion gebracht werden sollen, können bei R eingeführt, in dem Gefäß A mit flüssiger Luft ausgefroren und analysiert werden. Die Hilfelektrode E_3 , von der aus man Entladungen durch die ganze Apparatur schicken kann, dient zu Reinigungszwecken.

Für das Studium der chemischen Eigenschaften des atomaren Wasserstoffs mit etwas größeren Mengen

¹⁶⁾ R. J. Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 88, 539 [1913]; (A) 91, 303 [1915].

¹⁷⁾ E. J. B. Willey u. E. K. Rideal, l. c.

¹⁸⁾ R. J. Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 88, 539 [1913]. W. Jevons, ebenda 89, 187 [1913]; 91, 120 [1915]. E. Tiede u. E. Domcke, l. c. E. J. B. Willey, Journ. Soc. chem. Ind. 43, 263 [1924].

¹⁹⁾ G. Salet, Pogg. Ann. 153, 331 [1876]. Compt. rend. Acad. Sciences 82, 223 [1876].

²⁰⁾ L. Zehnder, Wied. Ann. 52, 56 [1894].

²¹⁾ R. J. Strutt, Proceed. Roy. Soc., London (A) 88, 542 [1913].

²²⁾ W. Moldenhauer u. Möttig, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1954 [1929].

²³⁾ H. Wattenberg, ebenda 63, 1667 [1930].

²⁴⁾ Zur Zeit sind untersucht: Natrium, Kalium und Rubidium.

²⁵⁾ I. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 34, 1310 [1912].

²⁶⁾ G. Cario u. J. Franck, Ztschr. Physik 11, 161 [1922].

²⁷⁾ R. W. Wood, Philos. Magazine (6) 42, 729 [1921].

dieses Stoffes scheint auf den ersten Blick das Verfahren von Cario und Franck deswegen besonders geeignet, weil man hierbei auch unter Atmosphärendruck arbeiten kann, jedoch hat die Methode den Nachteil, daß erstens die Einführung von Quecksilber in den Reaktionsraum bei manchen Reaktionen unerwünscht ist, und daß zweitens betreffs des Reaktionsmechanismus wenig darüber ausgesagt werden kann, welcher von den Reaktionsteilnehmern durch Stoß mit den Quecksilberatomen angeregt wird. Von diesen Nachteilen ist die Methode der Glimmentladung frei, und sie kann wegen ihres relativ einfachen Aufbaues wohl in jedem Laboratorium Verwendung finden, zumal sich mit ihr ein Mol freier Atome mit einem Energieaufwand von 14 Kilowattstunden herstellen läßt, wozu man allerdings mit nur einer Apparatur etwa 70 Stunden brauchen würde.

Für die Erzielung einer hohen Atomkonzentration nach dieser Methode liegen die Verhältnisse, wie schon erwähnt, ganz ähnlich wie beim aktiven Stickstoff. Auch hier ist die Anwendung eines ganz reinen Wasserstoffs keineswegs von Vorteil, denn Sauerstoffzusatz²⁸⁾ von einigen Prozenten steigert die Atomkonzentration bedeutend²⁹⁾. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, ebenso wie beim aktiven Stickstoff, in einer Vergiftung der Wandkatalysatoren zu suchen. Neuerdings empfehlen v. Wartenberg und Schultze³⁰⁾ das Ausschmieren der Gefäßwände mit ölgiger Phosphorsäure, die vom aktiven Wasserstoff fast gar nicht angegriffen werden soll. Man kann so die Wasserstoffatome noch meterweit hinter der erzeugenden Entladung nachweisen.

Langmuir und Weinmann³¹⁾ ist es gelungen, den atomaren Wasserstoff auch schon einer technischen Verwendung zugänglich zu machen nach einem Verfahren, das dem der Glimmentladung ähnlich ist und darauf beruht, daß gewöhnlicher Wasserstoff durch einen elektrischen Lichtbogen zwischen Wolframelektroden in die freien Atome aufgespalten wird. Bringt man nun eine kurze Strecke hinter dem Lichtbogen ein Metallstück in den Wasserstoffstrom, so katalysiert das Metall die Rekombination der Wasserstoffatome zu den Molekülen, und da die hierbei frei werdende Dissociationswärme etwa 100 Kal. beträgt, also größer ist als die Verbrennungswärme des Knallgases, wird das Metall in wenigen Sekunden zum Schmelzen gebracht³²⁾. Das Verfahren hat deswegen große praktische Bedeutung, weil man so Metallteile unter völliger Vermeidung von Sauerstoff zusammenschweißen kann, was insbesondere für manche schwer schweißbaren Spezialstähle von Wichtigkeit ist. Ein derartiger Schweißapparat ist in Abb. 4 abgebildet. Man sieht die beiden schräg gestellten Wolframelektroden und kurz davor das feine Düsenrohr, aus dem der Wasserstoff in den Lichtbogen geblasen wird. Dieses Rohr ist noch von einer etwas zurückgesetzten, großen, siebartigen Düse umgeben, aus der ebenfalls Wasserstoff ausströmt, der die ganze Umgebung des Werkstückes umspült und so für einen völligen Luftabschluß sorgt.

²⁸⁾ Statt Sauerstoff kann auch Wasserdampf genommen werden.

²⁹⁾ E. Boehm u. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. 119, 385 [1926].

³⁰⁾ H. v. Wartenberg u. G. Schultze, ebenda (B) 6, 261 [1930].

³¹⁾ I. Langmuir u. Weinmann, Gen. elect. Rev. 29, 159 [1926].

³²⁾ Langmuir schätzt die dabei auftretende Temperatur auf etwa 4000° abs.

Ähnlich wie der aktive Stickstoff reagiert der atomare Wasserstoff mit vielen Elementen und Verbindungen, mit denen er sonst erst unter dem Einfluß der thermischen Anregung in Reaktion tritt, schon bei

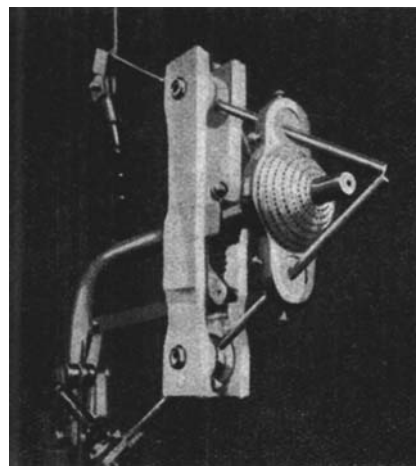


Abb. 4.

gewöhnlicher Temperatur. So bildet er mit den Elementen Arsen, Phosphor, Antimon, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, wobei aber zu bemerken ist, daß der atomare Wasserstoff auch mit den Wasserstoffverbindungen dieser Elemente reagiert und unter Umständen die freien Elemente wieder abscheidet. Mit Blei bildet er Bleiwasserstoff PbH_4 ³³⁾.

Viele Oxyde, Sulfide und Halogenide der Metalle werden zu den freien Metallen reduziert. Von den Oxyden: Kupfer-, Blei-, Wismut-, Silber-, Mercuri- und Mercurioxyd. Von den Sulfiden: Cadmium-, Kupfer- und Mercurioxyd. Von den Chloriden: Kupfer-, Blei-, Wismut-, Silber-, Mercuri- und Mercuriochlorid. Ferner die übrigen Halogenide des Silbers, Kupferfluorid und Cadmiumjodid.

Gelbes Wolframtrioxyd wird gebläut, eine Reaktion, die vielfach zum qualitativen Nachweis des atomaren Wasserstoffs dient. Kupfer und Bleinitrat werden zu den Metallen reduziert, Bariumsulfat zum Sulfid³⁴⁾.

Von den Reaktionen mit Kohlenstoffverbindungen sind, ebenso wie beim aktiven Stickstoff, noch sehr wenige untersucht. Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd bilden geringe Mengen Formaldehyd. Chloroform reagiert heftig, wie man aus der auftretenden Wärme schließen kann. Die Kohlenstoffdoppelbindung wird hydriert³⁵⁾. Durch gleichzeitige Einwirkung von einzeln aktiviertem Wasserstoff und Stickstoff auf Kohlenmonoxyd bei 115–120° entsteht Harnstoff³⁶⁾. Azoxybenzol geht in Azobenzol und Hydrazobenzol über und schließlich in Anilin³⁷⁾.

³³⁾ G. Schultze u. E. Müller, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 267 [1930].

³⁴⁾ Betreffend Literatur, soweit sie hier nicht angegeben ist, und über weitere Reaktionen des atomaren Wasserstoffs siehe die Zusammenstellung in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. I, Syst. Nr. 2, S. 264.

³⁵⁾ K. F. Bonhoeffer u. P. Hartek, Ztschr. physikal. Chem. (A) 139, 64 [1928]. H. v. Wartenberg u. G. Schultze, ebenda (B) 2, 1 [1929]. Nach A. Klemenc u. Fr. Patat (ebenda (B) 3, 289 [1929]) gelingt beim Äthylen, nach der Methode von Cario und Franck, die Hydrierung nur bis zu 30%, das übrige Äthylen zerfällt in Wasserstoff und Acetylen, das sich polymerisiert.

³⁶⁾ G. B. Crippa u. M. Gallotti, Gazz. chim. Ital. 59, 507 [1929].

³⁷⁾ H. C. Urey u. G. J. Lavin, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3286 [1929].

II. Verbindungen.

Seit Entdeckung der Glimmentladung ist ihr Einfluß auf chemische Reaktionen und Verbindungen schon vielfach untersucht worden³⁸⁾, aber erst in den letzten Jahren hat man angefangen, diese Erscheinungen systematisch zu bearbeiten. Die bisher gewonnenen Resultate haben gezeigt, daß es sich hier um ein sehr ergiebiges Arbeitsfeld handelt, das auch in technischer Hinsicht bedeutungsvoll werden kann.

Eine der interessantesten und auch praktisch wichtigsten Reaktionen, die unter dem Einfluß der Glimmentladung verläuft, ist die Umwandlung von Methan in Acetylen. Diese Reaktion ist besonders von F. Fischer und K. Peters bearbeitet worden, und es hat sich gezeigt, daß die Ausbeuten an Acetylen so günstig sind, daß dieses Verfahren der Acetylenherstellung bezüglich des Energiebedarfs sogar mit dem Carbidverfahren konkurrieren könnte. Näheres darüber findet man in einem Aufsatz von K. Peters in dieser Zeitschrift³⁹⁾.

Auch das Benzol wird von der Glimmentladung angegriffen und geht dabei in rötlich-braune feste Produkte über, die dieselbe Zusammensetzung wie das Benzol haben, aber ein viel höheres Molekulargewicht besitzen⁴⁰⁾. Offenbar die gleiche Substanz entsteht, wenn Pentan, 2,2,4-Trimethylpentan, Acetylen und Chlorbenzol einer elektrischen Entladung ausgesetzt werden, denn man erhält ebenfalls rotbraune feste Produkte, und das bei der Zersetzung zu beobachtende Spektrum ist identisch mit dem, welches bei der Polymerisation von Benzol auftritt⁴¹⁾.

Rhodianwasserstoff wird unter geeigneten Bedingungen zu etwa 95% in Blausäure und Schwefel gespalten, der sich in der Entladungsröhre abscheidet. Nebenher entstehen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd infolge von Nebenreaktionen mit dem — von der Herstellung der Rhodianwasserstoffsäure her — stets vorhandenen Wasserdampf⁴²⁾.

³⁸⁾ Siehe die Zusammenfassung im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, herausgegeben von E. Tiede und F. Richter, Bd. II, 2, S. 1579.

³⁹⁾ K. Peters, Ztschr. angew. Chem. 43, 855 [1930].

⁴⁰⁾ W. D. Harkins u. D. M. Gans, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2578 [1930].

⁴¹⁾ J. B. Austin, ebenda 52, 3026 [1930] (vgl. auch H. Becker, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern 8, 199 [1929]).

⁴²⁾ W. Gluud u. Cl. Dieckmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1374 [1930].

Kohlensäure wird in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten, und zwar feuchte Kohlensäure bis zu 9% und völlig trockene bis zu 43%⁴³⁾. Daß die Aufspaltung der feuchten Kohlensäure soviel geringer ist als die der trockenen, hängt offenbar damit zusammen, daß Wasserdampf die Verbrennung von Kohlenoxyd durch intermediäre Bildung von Ameisensäure katalytisch beschleunigt.

Durch Behandlung im Ozonisor wird Ammoniak teilweise in Hydrazin umgewandelt⁴⁴⁾, Kohlenoxyd⁴⁵⁾, Schwefelwasserstoff⁴⁶⁾ und Butan⁴⁷⁾ werden zersetzt. Aus Schwefeldioxyd und Chlor entsteht Sulfurylchlorid⁴⁸⁾.

Mit dem Verlauf schon bekannter chemischer Reaktionen unter dem Einfluß der Glimmentladung beschäftigen sich in neuerer Zeit Brewer und Westhaver. Unter anderem untersuchten sie die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickstoff⁴⁹⁾, die Bildung von Stickstoffdioxyd⁵⁰⁾ und die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff⁵¹⁾. Sie folgern aus ihren Untersuchungen die Existenz eines neuen elektrochemischen Äquivalentgesetzes für Entladungsröhren.

Wie die vorstehenden Schilderungen zeigen, hat sich also das Studium der Glimmentladung und ihre Wirkung auf chemische Reaktionen sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht als äußerst fruchtbar erwiesen, und zweifellos findet sich hier für den Chemiker wie auch für den Physiker noch ein weites Arbeitsfeld.

[A. 164.]

⁴³⁾ F. Fischer, H. Küster u. K. Peters, Brennstoff-Chem. 11, 300 [1930].

⁴⁴⁾ G. Bredig, A. Koenig u. O. H. Wagner, Ztschr. physikal. Chem. (A) 139, 211 [1928]. A. Koenig u. O. H. Wagner, ebenda 144, 213 [1929].

⁴⁵⁾ R. W. Lunt u. L. S. Mumford, Journ. chem. Soc. London 1929, 1711.

⁴⁶⁾ R. Schwarz u. W. Kunzer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 287 [1929].

⁴⁷⁾ S. C. Lind u. G. Glockler, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3655 [1929].

⁴⁸⁾ R. Schwarz u. W. Kunzer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 376 [1929].

⁴⁹⁾ A. K. Brewer u. J. W. Westhaver, Journ. physical Chem. 33, 883 [1929]; 34, 153 [1930].

⁵⁰⁾ J. W. Westhaver u. A. K. Brewer, ebenda 34, 554 [1930].

⁵¹⁾ A. K. Brewer u. J. W. Westhaver, ebenda 34, 2343 [1930].

Über katalytische Versuche mit einer Hochdruck-Umlauf-Apparatur.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. R. BEMMANN.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 24. September 1930.)

Die Versuche wurden mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in einer Hochdruckapparatur vorgenommen, welche es gestattete, das nicht in Reaktion getretene Gasgemisch nach Abscheidung der etwa gebildeten flüssigen Reaktionsprodukte in stetem Kreislauf dem Katalysator von neuem zuzuführen. Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der gesamten Apparatur.

Die einzelnen Apparate sind durch Hochdruckleitungen (Stahlrohr von 6 mm l. W.) miteinander verbunden. In der Hochdruckbombe 1 befindet sich das Reaktionsrohr 2, das durch eine Heizwicklung aus Chromnickelstahl elektrisch beheizt wird. Die Temperatur im Innern des Reaktionsrohres, wo sich die Kontaktmasse befindet, wird durch ein Thermoelement 3 mittels des Millivoltmeters 4 gemessen. Das Reaktionsrohr wird durch eine seinem Innendruck entsprechende

Stickstofffüllung von 1 druckentlastet. Der Stickstoff wird der Stahlflasche 5 entnommen, und sein Druck wird

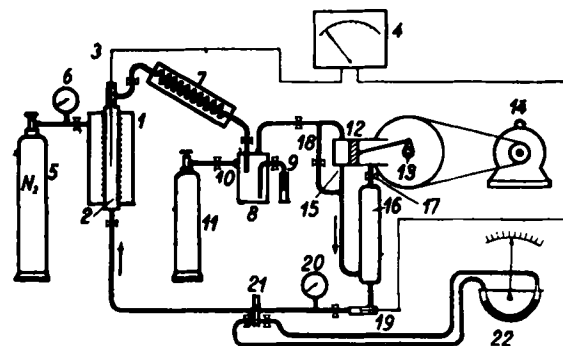


Abb. 1. Hochdruck-Umlauf-Apparatur.