

Man hat früher geglaubt, daß der Ferromagnetismus eine sehr seltene Erscheinung ist. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, daß er — namentlich bei tiefen Temperaturen — recht verbreitet ist. Er ist durchaus nicht an die Elemente Eisen, Kobalt, Nickel und ihre Verbindungen allein gebunden. Man kennt viele ferromagnetische Mangan- und Chromverbindungen, Gadoliniummetall ist ferromagnetisch, ja selbst bei AgF_2 hat man bei tiefen Temperaturen Ferromagnetismus gefunden. Bei äußerst tiefen Temperaturen schließlich zeigen sogar so harmlose Salze wie $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ³³⁾ ferromagnetische Erscheinungen. Auch hier fehlen noch klare Gesetzmäßigkeiten, die es gestatten vorauszusagen, ob eine Verbindung ferromagnetisch sein wird oder nicht. Zu bedenken ist ja dabei, daß der Ferromagnetismus selbst im metallischen Eisen für eine Betrachtung der Kräfte, die das Gitter zusammenhalten, nur eine ziemlich unwesentliche Erscheinung ist. Es zeigt sich dies schon darin, daß sich z. B. im Gitterbau und den sonstigen Eigenschaften des Eisens beim Verschwinden des Ferromagnetismus am Curie-Punkt nichts Wesentliches ändert. Es ist eben hier wie so oft in der Chemie: Vielfach sind es nicht so sehr die für die Bindung wesentlichen Kräfte, die zu praktisch wie theoretisch interessanten Eigenschaften führen, sondern irgendeine Nebenerscheinung.

V.

So skizzenhaft und unvollständig die vorstehenden Ausführungen sind, so dürften sie doch zweierlei erkennen lassen: Einmal ergibt sich, daß sich an Stelle der für die Mehrzahl der Verbindungen endgültig toten „Bindestrichchemie“ neue Begriffssysteme zu entwickeln beginnen, die für die künftige Forschung immerhin schon einen ersten Rahmen bilden. Das Wesentliche dabei ist, daß man es aufgegeben hat, alle Verbindungen mit einem einzigen Schema erfassen zu wollen, so wie es die Strukturchemie erstrebte. Man hat vielmehr an Stelle des einen Begriffs eine Reihe von neuen Begriffsbildungen entwickelt, die aber nicht fremd nebeneinanderstehen, sondern alle eine gemeinsame Wurzel besitzen, nämlich die Elektrostatik. Zum anderen aber dürfte auch für den Fernerstehenden zu erkennen sein, daß die anorganische Chemie noch eine junge, vorwärtsdrängende Wissenschaft ist. Die am Anfang dieses Jahrhunderts gelegentlich geäußerte Ansicht, die anorganische Chemie besäße keine Probleme mehr, ist grundfalsch. Ein nicht kleiner Teil der anorganischen Chemie existierte bisher überhaupt nur auf dem Papier, und war, wie sich immer wieder zeigt, durchaus nicht immer richtig. Gerade bei den Bestrebungen, allgemeine Beziehungen zu finden, erkennt man immer wieder, wie un-

³³⁾ N. Kúrti, P. Lainé u. F. Simon, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 204, 675 [1937]. Ganz neuerdings geben L. W. Schubnikow u. S. S. Schalyt, Physik. Z. Sowjetunion 11, 566 [1937], an, daß CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 und CrCl_2 bereits zwischen 10° und 20° abs. Remanenz, also eine typisch ferromagnetische Eigenschaft, aufweisen.

vollständig alles noch ist; Die Elemente sind zwar nahezu vollständig bekannt, aber es fehlen noch gute Darstellungsmethoden für einige Metalle. Sehr viele Zweistoffsysteme sind noch nicht untersucht, von Drei- und Mehrstoffsystemen ganz zu schweigen. Über die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen ist man in vielen Fällen selbst qualitativ noch nicht unterrichtet, quantitative Angaben sind recht spärlich. Ehe das Gebiet der „systematischen Verwandtschaftslehre“, wie W. Biltz diesen ganzen Fragenkomplex zusammenfassend bezeichnet, auch nur im bescheidensten Rohbau fertig sein wird, ist noch eine Unmenge von Arbeit zu leisten, und man kann mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß man dabei noch sehr viel Neuartiges und Überraschendes entdecken wird.

Wenn die deutsche Wissenschaft an der weiteren Bearbeitung dieser Probleme und überhaupt in der Gesamtforschung auf dem Gebiete der anorganischen Chemie führenden Anteil behalten will, so müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: Einmal muß die Frage des akademischen Nachwuchses gelöst werden. Das Ziel, die wissenschaftlich besonders befähigten Kräfte für die Forschung zu erhalten, kann auf die Dauer nur durch eine verständnisvolle Zusammenarbeit zwischen den Vertretern des Staates und der Wissenschaft erreicht werden. Der Staat wird sich bestreben müssen, ideell wie materiell der Forscherlaufbahn einen stärkeren Anreiz zu geben; die Wissenschaftler selbst müssen die Begeisterung in die Jugend pflanzen sowie die Überzeugung, daß das Glück, der Forschung leben zu dürfen, ein so großes ist, daß es lohnt, dafür auch einmal eine Zeit lang trockenes Brot zu essen. Auf der anderen Seite müssen der Forschung aber auch Mittel zur Verfügung gestellt werden, damit auf den wirklich wichtigen Gebieten mit der Aussicht auf Erfolg gearbeitet werden kann und nicht wertvolle Kräfte mit unwichtigen Arbeiten verzettelt werden, weil diese billig durchgeführt werden können. Die États unserer Hochschulinstitute sind zum großen Teil auf Probierglasversuche zugeschnitten, mit denen man heute wirklich nicht mehr durchkommt. Gewiß ist für den Erfolg in erster Linie die Persönlichkeit des Forschers entscheidend; aber man muß den Wissenschaftlern, die wirklich berufen sind, etwas zu leisten, auch die erforderlichen Mittel zur Verfügung stellen. Hat doch, wie immer wieder betont werden muß, die wissenschaftliche Forschung die unentbehrliche Aufgabe, das Neuland zu schaffen, auf dem der Technik von morgen die Früchte zum Segen der ganzen deutschen Nation erwachsen werden!

[A. 75.]

Elektrische Entladungen als Hilfsmittel zur chemischen Synthese

Von Dozent Dr. habil.

PETER W. SCHENK

Chemisches Institut

der Universität Königsberg

Eingeg. 19. April 1937

Inhalt: Die chemischen Wirkungen der Entladungen bei hohen Drucken. Die „aktiven“ Modifikationen. Spaltungsreaktionen. Umsetzungen mehrerer Gase. — Die Entladung bei kleinen Drucken. Methodisches. Der Mechanismus der Reaktionen in der Entladung. — Die chemischen Effekte der Glimmentladung. Die Bildung von Atomen in der Entladung. Reaktionen mit Atomen. Synthesen in der Glimmentladung. Spaltungsreaktionen. Reaktionen mit Sauerstoff. Reduktionen. Verschiedene Synthesen. Versuche zur Darstellung von Edelgasverbindungen. — Zusammenfassung und Schluß.

Die dem präparativ arbeitenden Chemiker zur Verfügung stehenden Hilfsmittel, das Eintreten einer gewünschten Reaktion herbeizuführen, sind verhältnismäßig beschränkt. Abgesehen von Katalysatoren, laufen diese Hilfsmittel alle darauf hinaus, dem in Reaktion zu bringenden System Energie in irgendeiner Form zuzuführen, um so die vorhandenen Reaktionswiderstände zu überwinden. In neuerer Zeit haben elektrische Entladungen verschiedenster Form als derartiges Hilfsmittel steigende theoretische und praktische Bedeutung erlangt, und im folgenden soll deshalb über das, was hier bereits erreicht worden ist, zusammenfassend berichtet werden. Es sei

gleich vorausgeschickt, daß dieser Bericht nur einen Ausschnitt geben kann aus dem, was an chemischen Wirkungen elektrischer Entladungen überhaupt bekanntgeworden ist, und daß weiterhin die physikalische Seite der Erscheinungen hier weitgehend unberücksichtigt bleiben muß. Der Bericht umfaßt also im wesentlichen nur das, was bisher in präparativer Hinsicht mit Hilfe elektrischer Entladungen erreicht worden ist. Dabei wird noch eine weitere Einschränkung insofern gemacht, als nur diejenigen Untersuchungen in den Kreis der Betrachtung gezogen werden, bei denen es sich um spezifisch elektrische Wirkungen handelt, wohingegen alle diejenigen

Arbeiten ausgeschaltet bleiben, bei denen die elektrische Entladung nur als Hilfsmittel zur Erzielung hoher Temperaturen dient, selbst wenn es in einzelnen Fällen dabei offen bleibt, ob nicht auch neben den rein thermischen Effekten noch elektrische eine gewisse Rolle spielen. Im übrigen umfaßt der Bericht besonders Untersuchungen seit dem Jahre 1926. Zur Ergänzung bezüglich älterer Arbeiten sei auf die Zusammenstellung *E. Tiedes*¹⁾ im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, die eine Zusammenstellung bis 1925 bringt, verwiesen.

Was das Geschichtliche der Verwendung elektrischer Entladungen angeht, so dürfte wohl *Cavendish* der erste gewesen sein, der sie in seinem bekannten Versuch zur Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff präparativ angewandt hat. Die erste technische Verwendung elektrischer Entladungen erfolgte aber erst, als *Werner von Siemens*²⁾ den nach ihm benannten Ozonisor konstruierte, ein Gerät, in dem zum erstenmal spezifisch elektrische Wirkungen zu synthetischen Zwecken verwendet wurden. Die erstaunliche Wirkung, die der Ozonisor hervorbrachte, veranlaßte in der Folgezeit eine große Zahl von Forschern, auch andere Stoffe den Entladungen des Ozonisators auszusetzen, aber die Hoffnungen, die man in dieses Hilfsmittel setzte, sind nur zum Teil erfüllt worden. Insbesondere *M. Berthelot*³⁾ hat sich damit beschäftigt, die Einflüsse elektrischer Entladungen auf die verschiedensten Stoffe zu untersuchen. In praktischer Hinsicht haben wohl von allen diesen Untersuchungen nur die von *de Hemptinne*⁴⁾ im „Voltol“-Verfahren technische Bedeutung erlangt, das in einer elektrischen Behandlung von Öl besteht, wodurch die Schmier-eigenschaften verbessert werden.

Bevor auf die chemische Wirkung der elektrischen Entladungen eingegangen wird, soll eine kurze Besprechung der verschiedenen Arten von elektrischen Entladungen vorangestellt werden. Im allg. pflegt man nach äußerlichen Kriterien in Funkenentladungen, Bogenentladungen, Glimmentladungen und sog. stille Entladungen einzuteilen. Hierzu kommen dann noch verschiedene Sonderformen von Entladungen, wie die elektrodenlosen Entladungen in ihren mannigfachen Formen, Coronaentladungen usw. Bei genauem Zusehen ist eine solche Einteilung allerdings wegen der mannigfachen Zwischenformen und Übergänge nicht durchführbar. Die exakte physikalische Einteilung der Entladungen in raumladungsfreie (sog. *Townsend*-Entladungen) und raumladungsbeschwerte Entladungen erscheint im Hinblick auf die chemischen Wirkungen insofern nicht zweckmäßig, als der Mechanismus der chemischen Wirkungen im einzelnen noch zu wenig zu übersehen ist. Es wird deshalb im folgenden nur insofern eine Unterteilung vorgenommen, als der Druck im Entladungsgefäß berücksichtigt wird. Da weiterhin die Besprechung chemischer Wirkungen von Bogen- und Funkenentladungen außer Betracht gelassen werden soll, denn hier lassen sich die elektrischen von den thermischen Effekten kaum trennen, werden in dem einen Teil die chemischen Wirkungen bei Atmosphärendruck, zu denen die sog. stillen Entladungen gehören, zusammen mit den Wirkungen der sog. Coronaentladungen besprochen werden. Bei niedrigem Druck sind es im wesentlichen die Glimmentladungen und gewisse elektrodenlose Entladungen bei kleinem Druck, die ein Interesse beanspruchen.

Der Mechanismus der Reaktionen in der elektrischen Entladung ist bisher wenig zu übersehen. Insbesondere bei

den sog. stillen Entladungen liegen sehr unübersichtliche Verhältnisse vor. Man hat die Wirkungen der stillen Entladungen früher als photochemische, wegen einer gewissen Ähnlichkeit mit Lichtwirkungen zu deuten versucht, aber diese Deutungen stehen mit den neueren Erfahrungen in Widerspruch. Klarer liegen die Verhältnisse in der Glimmentladung, und hier ist eine Reihe von quantitativen Beziehungen aufgefunden worden, die wenigstens einen ersten Einblick in das Geschehen in einer elektrischen Entladung erlauben, wodurch sich wenigstens gewisse allgemeine Gesetzmäßigkeiten ergeben, auf die später noch eingegangen werden soll.

Die chemischen Wirkungen der Entladungen bei hohen Drucken.

Legt man an zwei genügend nahe aneinander befindliche Elektroden ein solches Potential an, daß gerade noch kein Funkenübergang zu beobachten ist, so tritt doch zwischen diesen Elektroden eine Entladung ein. Gestaltet man die beiden Elektroden als konzentrische Röhre, so stellt dieser Apparat die Urform des bekannten *Siemens*-Ozonisators dar. Für chemische Zwecke hat *W. v. Siemens*⁵⁾ diesem Apparat dann die heute allgemein übliche Form der konzentrischen Glasröhre mit Innen- bzw. Außenbelag gegeben, der in den mannigfachen Formen das meist angewendete Gerät zur Untersuchung elektrischer Wirkungen auf chemische Systeme bildet. Daneben sind dann noch Abarten entwickelt worden, so ein Apparat, den wohl *S. C. Lind*⁶⁾ zum erstenmal angewendet hat, in dem die Innenelektrode durch einen Metalldraht ersetzt wird, an dem sich eine Coronaentladung ausbildet u. a. m. Betrieben werden alle diese Apparate meist mit Wechselstrom verschiedener Frequenz, meist 50 Hz bis zu sehr hohen Frequenzen. Für die Ozongewinnung hat sich eine solche von 500 Hz als sehr geeignet erwiesen. Die zur Anwendung kommenden Spannungen sind recht hoch und liegen meist um 8 und mehr kV. Die Stromstärken, die durch das Entladungsrohr gehen und damit auch die Leistung, sind recht gering. Gewöhnlich sind es nur einige Watt. Setzt man den Druck im Entladungsrohr stark herab, so werden die Leuchterscheinungen in der Entladung stärker und nähern sich bei kleinem Druck von einigen mm Hg den Erscheinungen der Glimmentladung. Hierauf soll weiter unten näher eingegangen werden.

Die „aktiven“ Modifikationen.

Die chemischen Wirkungen der stillen Entladungen sind verschiedenster Natur. Die bekannteste ist die Bildung von Ozon aus Sauerstoff, auf die hier aber nicht eingegangen werden kann. Von neueren Untersuchungen seien hier nur die von *E. Briner*⁷⁾ u. Mitarb. genannt, die besonders die Frage der Energieausbeute behandeln. Beim Durchleiten von Wasserstoff beobachtete man Reduktionswirkungen auf im Ozonisor befindliche Stoffe. Derartige heterogene Reduktionen sind neuerdings von *Miyamoto*⁸⁾ studiert worden; sie eignen sich auch zur Gewinnung stabiler Sole von Au, Pt, Pd⁹⁾. Da sich diese auch an Schwefel durch Schwefelwasserstoffbildung festgestellten Wirkungen auch außerhalb der Entladung zu äußern schienen, lag es nahe, eine stabile Modifikation des Wasserstoffs entsprechend dem Ozon anzunehmen, und *Wendt* u. *Landauer*¹⁰⁾ sowie *Venkataramaiah*¹¹⁾ glaubten, diese Modifikation, die sie „Hyzon“ nannten, auch nachgewiesen zu haben, zumal sie beim Einschalten der Entladung unter gewissen Bedingungen eine Volumverminderung beobachteten. *R. Schwarz* u. *P. Royen*¹²⁾ einerseits und *Hiedemann*¹³⁾ andererseits konnten aber den Nachweis erbringen, daß diese Modifikation nicht existiert, daß vielmehr die Druckverminderung durch Ad-

⁵⁾ *W. v. Siemens*, l. c.

⁶⁾ *S. C. Lind* u. *G. Glockler*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2811 [1929].

⁷⁾ *Z. B. E. Briner* u. *B. Suez*, Helv. chim. Acta **13**, 678 [1930].

⁸⁾ *S. Miyamoto*, Bull. chem. Soc. Japan **9**, 139, 165, 175, 505; **10**, 199 [1934].

⁹⁾ *S. Miyamoto*, Kolloid-Z. **67**, 284 [1932]; **69**, 179 [1934].

¹⁰⁾ *G. L. Wendt* u. *R. S. Landauer*, J. Amer. chem. Soc. **44**, 510 [1922].

¹¹⁾ *Venkataramaiah*, Nature **106**, 46 [1920].

¹²⁾ *R. Schwarz* u. *P. Royen*, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 11 [1931].

¹³⁾ *E. Hiedemann*, Z. physik. Chem. Abt. A. **153**, 210 [1931].

¹⁾ *Tiede-Richter*: Handbuch d. Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie, Band II, 2, S. 1561 ff. [1925] (Verl. W. de Gruyter & Co., Berlin u. Leipzig.)

²⁾ *W. v. Siemens*, Poggendorffs Annalen **102**, 120 [1857].

³⁾ *M. Berthelot*: Essay de mecanique chimique 1879 II, 362 ff.

⁴⁾ *De Hemptinne*, Bull. Soc. chim. Belgique **26**, 55 [1912], s. dazu auch *L. Hock*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 111 [1923]. D. R. P. 167107, 234543, 236294.

sorption an der Wand und die vermeintliche H_2S -Bildung außerhalb der Entladung durch Verunreinigungen vorgetäuscht werden. Auch bei anderen Elementen konnte derartig erhöhte Reaktionsfähigkeit innerhalb der elektrischen Entladung nachgewiesen werden. Grund zur Annahme irgendwelcher besonders stabilen Modifikationen analog O_3 besteht jedoch in keinem Falle. Insbes. bei den Entladungen bei Atmosphärendruck erwies sich in allen Fällen die Lebensdauer der aktiven Formen als so klein, daß sie, wenn überhaupt außerhalb der Entladung nachweisbar, nur unmittelbar hinter der Entladungszone noch zu erkennen war, wie im Falle des Schwefels von R. Schwarz u. P. W. Schenk¹⁴⁾ gezeigt werden konnte.

In allen Fällen mit Ausnahme des Sauerstoffs, bei dem die Ozonbildung nachgewiesen ist, haben wir demnach die erhöhte Reaktionsfähigkeit innerhalb der Entladung auf die Bildung angeregter Moleküle, Ionen oder Atome zurückzuführen. Hierauf wird weiter unten noch näher eingegangen sein.

Spaltungsreaktionen.

Beim Durchleiten mehratomiger, zusammengesetzter Gase durch den Ozonisorator beobachtete man die verschiedensten Spaltungsreaktionen. Kohlendioxyd z. B. wird, wie Th. Andrews u. P. G. Tait¹⁵⁾ zeigten, unter Volumvermehrung und gleichzeitiger Abscheidung eines bronzefarbenen Körpers gespalten. A. Thenard¹⁶⁾ stellte hierbei Bildung von CO- und O_3 -haltigem Sauerstoff fest, um nur einige der zahlreichen Untersuchungen zu nennen. Die von M. Berthelot¹⁷⁾ beobachtete Spaltung von N_2O in Stickstoff und Sauerstoff wurde von S. S. Joshi¹⁸⁾ untersucht, der auch Bildung von Stickoxyden feststellte. Stickoxyde bilden sich auch aus den Komponenten im Ozonisorator, wie zahlreiche Untersuchungen¹⁹⁾ gezeigt haben. Größere Bedeutung kommt jedoch der NO-Bildung im Lichtbogen zu, doch überlagern sich hier thermische und elektrische Effekte, wie Briner u. Susz²⁰⁾ zeigten. Die von Boillot²¹⁾ beobachtete Dissoziation von H_2S in der Entladung wurde von R. Schwarz u. W. Kunzer²²⁾ bei verschiedenen Temperaturen nachgeprüft, die feststellten, daß der Grad der Zersetzung mit steigender Temperatur abnimmt und daß schließlich oberhalb der Siedetemperatur des Schwefels eine Neubildung des H_2S eintritt. Setzt man Kohlenwasserstoffe den elektrischen Entladungen im Ozonisorator aus, so treten ebenfalls Aufspaltungen der größeren Moleküle in kleinere Bruchstücke ein unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff. Die dabei gebildeten Radikale, die in der stillen Entladung zwar noch nicht unmittelbar nachgewiesen wurden, aber sicher anzunehmen sind, tun sich zu höhermolekularen, meist ungesättigten Kohlenwasserstoffen zusammen. So erhielten S. C. Lind u. G. Glockler²³⁾ aus Butan ein Gemisch höherer gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. G. Mignonac u. R. V. de Saint Auney²⁴⁾ erhielten

aus C_2H_4 Buten und Hexen, und aus Methan und Äthan läßt sich leicht und in guten Ausbeuten Acetylen gewinnen, wie die Untersuchungen von E. Vernazza u. R. Stratta²⁵⁾ und Untersuchungen aus den Laboratorien der I. G. Farbenindustrie²⁶⁾ zeigen. Derartige Prozesse lassen sich unter gewissen Bedingungen, die H. Becker²⁷⁾ näher untersucht hat, auch in flüssigen Kohlenwasserstoffen erzielen. Dann erhält man teilweise sehr hochpolymerisierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die harzartigen Charakter haben und sich u. U. für Lackzwecke eignen könnten. Hierher gehört auch das schon erwähnte „Voltol“-Verfahren. Undurchsichtiger liegt der Mechanismus einer interessanten Reaktion, die von R. W. Lunt u. L. S. Mumford²⁸⁾ einerseits und E. Ott²⁹⁾ andererseits studiert wurde, nämlich der Bildung von Kohlensuboxyd C_3O_2 (neben CO_2 und einem festen braunen Körper) beim Durchleiten von CO durch den Ozonisorator. Im allg. scheint es vom Druck im Entladungsgefäß abzuhängen, ob in den Reaktionen Spaltungs- oder Polymerisationsprozesse überwiegen: L. Rubanowski³⁰⁾ beobachtet am Butadien bei kleinen Drucken Spaltung und bei höheren die Bildung von Polymerisationsprodukten.

Außer bei Kohlenwasserstoffen lassen sich auch bei anderen Hydriden derartige Spaltungsreaktionen mit nachfolgenden Polymerisationen erzielen, wie von A. Stock u. W. Mathing³¹⁾ am Beispiel des Diborans, aus dem unter solchen Bedingungen $(BH)_x$ entsteht, und von R. Schwarz u. F. Heinrich³²⁾ am Beispiel der Silane, aus denen ungesättigte feste Si-Hydride entstehen, die sich in ihrer Zusammensetzung dem SiH_2 nähern, gezeigt wurde.

Umsetzungen mehrerer Gase.

Präparativ interessanter sind jedoch die Umsetzungen zwischen mehreren Gasen in der Entladung, und zwar vornehmlich Oxydations- und Reduktionsreaktionen. Die bekannteste unter diesen Synthesen ist wohl die Darstellung des Anhydrids der Perschwefelsäure, des S_2O_7 , von Berthelot³³⁾, das in neuerer Zeit von F. Meyer, G. Bailleul u. G. Henkel³⁴⁾ und in allerneuester Zeit von R. Schwarz u. H. Achenbach³⁵⁾ erneut untersucht wurde. Auf diese letztere Untersuchung wird weiter unten noch näher eingegangen werden. Berthelot erhielt, als er ein Gemisch von SO_2 und Sauerstoff oder SO_3 durch einen gekühlten Ozonisorator leitete, ölige Tröpfchen, die sich bei der Analyse als S_2O_7 , das Anhydrid der Perschwefelsäure, erwiesen. In ähnlicher Weise erhielt Ogier³⁶⁾ aus Jod und Sauerstoff ein Gemisch von Jod-Sauerstoff-Verbindungen, von dem später Fichter³⁷⁾ nachwies, daß es im wesentlichen J_4O_9 war. Es würde zu weit führen, all die zahlreichen Oxydationsreaktionen in der Entladung aufzuführen. Es mag nur noch erwähnt sein, daß es z. B. nach Maquenne³⁸⁾ möglich ist,

¹⁴⁾ R. Schwarz u. Peter W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 182, 145 [1929].

¹⁵⁾ Th. Andrews u. P. G. Tait, Proc. Roy. Soc. London 10, 427 [1860].

¹⁶⁾ A. Thenard, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 74, 1280; 75, 1118 [1872].

¹⁷⁾ M. Berthelot, Bull. Soc. chim. Paris [2] 26, 101 [1876].

¹⁸⁾ S. S. Joshi, Trans. Faraday Soc. 23, 227 [1927]; 25, 108, 118, 137, 143 [1929].

¹⁹⁾ S. z. B. Ehrlich u. Ruß, S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb, 120, 713 [1911].

²⁰⁾ E. Briner u. B. Susz, Helv. chim. Acta 14, 594 [1931].

²¹⁾ A. Boillot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 70, 97 [1870]; 76, 628 [1873].

²²⁾ R. Schwarz u. W. Kunzer, Z. anorg. allg. Chem. 183, 287 [1929].

²³⁾ S. C. Lind u. G. Glockler, J. Amer. chem. Soc. 51, 2811, 3655 [1929].

²⁴⁾ G. Mignonac u. R. V. de Saint Auney, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 189, 106 [1929].

²⁵⁾ E. Vernazza u. R. Stratta, Ind. chimica 5, 137; 6, 133, 761 [1932].

²⁶⁾ Brit. Pat. 315249. Franz. Pat. 660014.

²⁷⁾ H. Becker, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 8, 199 [1930].

²⁸⁾ R. W. Lunt u. L. S. Mumford, J. chem. Soc. London 1929, 1711.

²⁹⁾ E. Ott, ebenda 1929, 2422.

³⁰⁾ L. Rubanowski, Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitsitscheskoi Chimii] 4, 431 [1934]; Chem. Ztrbl. 1934, II, 2649.

³¹⁾ A. Stock u. W. Mathing, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1469 [1936].

³²⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 [1935].

³³⁾ M. Berthelot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 86, 20, 288 [1878].

³⁴⁾ F. Meyer, G. Bailleul u. G. Henkel, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2923 [1922].

³⁵⁾ R. Schwarz u. H. Achenbach, Z. anorg. allg. Chem. 219, 272 [1934].

³⁶⁾ J. Ogier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 85, 938 [1877].

³⁷⁾ F. Fichter u. F. Rohmer, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4098 [1909].

³⁸⁾ L. Maquenne, Bull. Par. 87, 298 [1882].

Methan, Formaldehyd und Ameisensäure in der Entladung zu oxydieren. Von Reduktionsreaktionen sei hier nur die Reduktion von TiCl_4 zu TiCl_3 mit H_2 nach Böck u. Moser³⁹⁾ erwähnt und die Reduktion von Stickoxyd zu Ammoniak, die Zenghelis u. Evangelidis⁴⁰⁾ untersuchten. Weiter kann noch auf die Synthese von SO_2Cl_2 aus $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, die Schwarz u. Kunzer⁴¹⁾ ausführten, hingewiesen werden.

Diese wenigen Beispiele aus der großen Zahl der bis heute vorliegenden Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen im Ozonisator, denn um diese handelte es sich bisher, zeigen, daß es möglich ist, ihn in besonders gearteten Fällen als brauchbares Hilfsmittel zu synthetischen Zwecken heranzuziehen. Einer ausgedehnten Verwendung steht allerdings eine Reihe von Hemmnissen entgegen. Erstens läuft eine allzu große Zahl von Reaktionen nebeneinander her, und man erhält fast immer ein sehr komplexes Reaktionsprodukt. Zweitens sind die Umsätze überhaupt nur klein, da auch die zugeführte Energie nur gering ist, und schließlich werden instabilere Reaktionsprodukte wegen der Unmöglichkeit, sie rasch genug aus der Zone der Entladungen zu entfernen, meist rasch wieder zerstört. Aus all diesen Gründen scheinen die Entladungen bei niedrigen Drucken als präparatives Hilfsmittel weit erfolgversprechender.

Die Entladung bei kleinen Drucken.

Methodisches.

Wenn man in einem zylindrischen Entladungsgefäß mit zwei eingeschmolzenen Elektroden, an denen ein Potential von einigen tausend Volt liegt, den Druck allmählich erniedrigt, beginnen bei etwa 50 mm Druck deutliche Lichterscheinungen. Bei etwa 0,5 mm Druck bietet die Entladung folgendes Bild: Auf der Kathode A liegt eine dünne Lichthaut a auf. An diese schließt sich ein scheinbar dunkler Raum b an, der sog. Hittorfsche oder Crookesche Dunkelraum. Mit einer scharfen Grenze anschließend folgt nun das negative Glimmlicht c, das seinerseits allmählich in den Faradayschen Dunkelraum d übergeht.

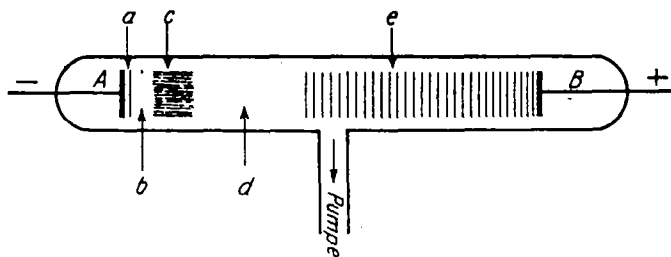


Abb. 1. Entladungsgefäß.

Den übrigen Raum bis zur Anode B nimmt die sog. positive Säule e ein, die unter Umständen eine eigentümliche Schichtstruktur zeigt. Wie nach diesem Aufbau der gesamten Entladung zu erwarten, ist das Potentialgefälle zwischen den Elektroden innerhalb der verschiedenen Teile verschieden groß. Mit Hilfe eingeführter Sonden wurde festgestellt, daß der Potentialabfall in unmittelbarer Nähe der Elektroden am größten ist. An der Kathode beträgt dieser sog. Kathodenfall einige hundert Volt (gew. etwa 300). Der Anodenfall ist kleiner. Längs der positiven Säule ist der Spannungsabfall einigermaßen konstant. Im Faradayschen Dunkelraum endlich ist der Spannungsabfall verhältnismäßig klein. Ebenso ist natürlich auch die Temperatur nicht in allen Teilen der Entladung die gleiche. Verkürzt man den Abstand der beiden Elektroden, so hat es den Anschein, als sei die Kathode mit dem negativen Glimmlicht und den Dunkelräumen starr verbunden, und es wird unter sonst gleichen Bedingungen lediglich die positive Säule verkürzt, die schließlich gleichsam in die Anode hineingeschoben und zum Verschwinden gebracht werden kann. Die Tatsache des steten Vorhandenseins von Kathoden- und Anodenfall läßt sich zur Erzeugung eines scheinbar paradoxen Phänomens benutzen. Man kann nämlich das ganze Entladungsrohr auch aus Metall anfertigen. Wenn die Elektroden nur gut isoliert in das seinerseits isoliert auf-

gestellte Entladungsrohr eingeführt werden, so brennt die Entladung unter geeigneten Bedingungen trotzdem, da das Potentialgefälle längs der Säule immer noch nicht den Wert erreicht, den das Gefälle an den Elektroden hat. Dies läßt sich u. U. bei Gasen, die Glas oder Quarz angreifen, ausnutzen. Bei geeigneter Dimensionierung lassen sich auch sehr lange Rohre aus Metall verwenden, wenn man nur die Elektroden genügend nahe an die Wand heranbringt, um den Aufbau einer Entladung zwischen Wand und Elektrode zu verhindern. Dann geht auch in sehr langen Rohren die Entladung sicher durch den Gasraum und nicht durch die Metallwand, auch wenn das Gefälle längs der positiven Säule den Kathodenfall erheblich übersteigt. Für normale präparative Zwecke wird man allerdings meist Entladungsrohre aus Glas oder Quarz vorziehen. Solche Rohre — verschiedene Formen werden weiter unten näher beschrieben — besitzen gewöhnlich eine Länge von etwa 1 m und darüber und sind etwa 15–20 mm weit. Die Elektroden werden gewöhnlich von Aluminiumzylindern von etwa 40 mm Dicke und 80 mm Länge aus 1 mm starkem Al-Blech gebildet, die in Erweiterungen an den Rohrenden angebracht sind. An einem seitlichen Ansatz des Rohres werden die Reaktionsprodukte mit einer kräftig wirkenden Pumpe (gut wirkende rotierende Ölpumpe oder besser Hg-Diffusionspumpe größeren Modells mit Ölpumpe als Vorpumpe) abgesaugt unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle, in der die Reaktionsprodukte aufgefangen werden. Als Stromquelle benutzt man größere Transformatoren, da u. U. die Stromstärken in der Entladung bis auf 300 oder 400 mA gesteigert werden können. In solchen Fällen ist eine Kühlung des Entladungsrohrs mit einem Ventilator nötig. Die zur Reaktion zu bringenden Gase läßt man durch Feinregulerventile in der Nähe der Elektroden einströmen. Als Elektrodenmaterial wird, wie erwähnt, meist Aluminium verwendet, da dies am wenigsten zerstört. In vielen Fällen übt auch das Material der Elektroden, im besonderen der Kathode, einen gewissen Einfluß auf die Reaktion selbst aus; Kueck u. A. K. Brewer⁴²⁾ nehmen auf Grund ihrer Untersuchungen der H_2O - und NH_3 -Synthese als Ursache die vom Kathodenmaterial abhängige Produktion positiver Ionen an. Ebenso sei auch auf eine Untersuchung von E. Tiede⁴³⁾ an dieser Stelle verwiesen.

Der Mechanismus der Reaktionen in der Entladung.

Der Ort der chemischen Wirksamkeit der Entladung liegt nach A. K. Brewer u. J. W. Westhaver⁴⁴⁾ vornehmlich in der positiven Säule und zum Teil auch im negativen Glimmlicht, wohingegen im Faradayschen und Crookeschen Dunkelraum keine Reaktion beobachtet wurde. Dies konnte so nachgewiesen werden, daß man die zur Reaktion zu bringenden Gase nur durch diese Teile der Entladungsbahn hindurchströmen ließ. In unmittelbarer Nähe der Elektroden ist natürlich u. U. der Einfluß des Elektrodenmaterials besonders stark. Lange Zeit war es recht schwierig, irgendwelche Wirkungen quantitativ festzustellen. Durch zahlreiche Untersuchungen, von denen die von Davies⁴⁵⁾ am NH_3 hier angeführt sein mögen, die allerdings im Ozonisator ausgeführt wurden, wurde erwiesen, daß das Massenwirkungsgesetz nicht anwendbar ist. Bezüglich eines Zusammenhangs zwischen dem in die Entladung hineingeschickten Strom und dem Umsatz hat insbes. Warburg⁴⁶⁾ darauf hingewiesen, daß das Faradaysche elektrochemische Äquivalentgesetz auf Entladungsvorgänge nicht anzuwenden ist. Neuere Untersuchungen, besonders von A. K. Brewer⁴⁷⁾, haben hier jedoch eine Reihe von klaren Gesetzmäßigkeiten ergeben. Bei gewissen, besonders einfachen Zersetzungsreaktionen, wie dem Zerfall von N_2O und NH_3 in der Entladung, hat sich gezeigt, daß tatsächlich Zusammenhänge zwischen der aufgewendeten Energie und dem chemischen Umsatz bestehen, der Form, daß $dx/dt = a \cdot I$ gilt, daß der Umsatz in einer Entladung proportional der Entladungsstromstärke I ist. Der Proportionalitätsfaktor a ist dabei eine von den Versuchsbedingungen abhängige

³⁹⁾ P. D. Kueck u. A. K. Brewer, J. phys. Chem. **35**, 3207 [1931].

⁴⁰⁾ E. Tiede u. E. Hey, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 85 [1933].

⁴¹⁾ A. K. Brewer u. J. W. Westhaver, J. phys. Chem. **34**, 153 [1930].

⁴²⁾ J. H. Davies, Z. physik. Chem. Abt. A. **64**, 657 [1908].

⁴³⁾ E. Warburg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27**, 140 [1921].

⁴⁴⁾ A. K. Brewer u. J. W. Westhaver, J. phys. Chem. **34**, 554 1280, 2343 [1930].

³⁸⁾ Böck u. Moser, Mh. Chem. **83**, 1407 [1912]; **84**, 1825 [1913].

³⁹⁾ C. Zenghelis u. K. Evangelidis, Praktika **10**, 208 [1936].

⁴¹⁾ R. Schwarz u. W. Kunzer, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 376 [1929].

Größe. Dieses „Äquivalentgesetz“ stellt also nichts anderes dar als eine besondere Fassung des Energieprinzips, genau wie das photochemische Äquivalentgesetz für jedes absorbierte Lichtquant einen photochemischen Primärprozeß verlangt. Dieses elektrochemische Äquivalentgesetz sagt genau so aus, daß für jeden elektrischen Elementarvorgang ein primärer Prozeß erfolgen soll. Daß dieser Primärvorgang nicht immer mit dem Umsatz einer Molekel identisch ist, erklärt sich genau so, wie die in der Photochemie bekannten Abweichungen vom Äquivalentgesetz, dessen Überschreitung durch die bekannte Theorie der Kettenreaktionen von *Bodenstein* geklärt wurde. Immerhin gibt es, wie von *A. K. Brewer* gezeigt wurde, eine Anzahl von Reaktionen, die diesem Äquivalentgesetz folgen. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß in dem Proportionalitätsfaktor α noch der Wert der Entladungsspannung steckt, die von verschiedenen Faktoren abhängig ist, so daß die Bezeichnung „Äquivalentgesetz“ so lange als etwas weitgefaßt erscheinen muß, als der Wert der Spannung nicht als solcher in dem Gesetz erscheint, da ja erst das Produkt von Spannung und Stromstärke die aufgewendete Energie definiert.

Es bleibt nun zunächst die Frage nach dem Primärprozeß in der elektrischen Entladung offen. Es ist hier die Frage, ob der Primärvorgang in einer Spaltung eines Moleküls durch einen Elektronenstoß in neutrale bzw. angeregte Atome oder Moleküle erfolgt, die nun ihrerseits in Reaktion treten, oder ob der Primärvorgang des Elektronenstoßes zu einer Loslösung eines Elektrons und damit zu einer Ionisierung, also zur Bildung eines Ionenpaares führt, das nun seinerseits auf irgendeinem Wege die Reaktion einleitet. Da sich eine ganze Reihe von quantitativen Zusammenhängen zwischen Ionisierung und chemischem Umsatz ergeben hat, wie die Untersuchungen von *A. K. Brewer*⁴⁸⁾ u. Mitarb. und *S. C. Lind*⁴⁹⁾ u. Mitarb. zeigen, ist diese Anschauung insbes. von *Lind* sowie *W. Mund* zu einer Theorie der chemischen Wirkung der elektrischen Entladungen ausgebaut worden. Insbes. zeigte sich eine große Ähnlichkeit zwischen Reaktionen in der elektrischen Entladung und Reaktionen, die durch Ionen, die auf anderem Wege mit Hilfe von Röntgen- oder Radiumstrahlen z. B. erzeugt waren, eingeleitet werden konnten. Auf die Theorie⁵⁰⁾ dieser Reaktionen kann hier nicht näher eingegangen werden. Es mag nur so viel darüber gesagt sein, daß sie annimmt, daß ein von einem Haufen von anderen Molekülen umgebenes Ionenpaar „Cluster“ bei seiner Wiedervereinigung seine Ionisierungsenergie als Energie zur Aktivierung der Reaktion abgibt, und wenn es sich um eine Kettenreaktion handelt, bestimmt der Kettenmechanismus den Umsatz. Es ist demnach klar, daß je gebildetes Ionenpaar eine ganz bestimmte Anzahl von Molekülen umgesetzt werden muß, und da die Ionisierung ja von der elektrischen Energie abhängt, ist auch der Zusammenhang gegeben, den das Äquivalentgesetz fordert. Die Abweichungen vom Äquivalentgesetz finden dann naturgemäß ihre Deutung durch die oft nicht ohne weiteres durchsichtigen Sekundärreaktionen. Gegen diese Annahme eines Mechanismus der Reaktionen in elektrischen Entladungen wenden in allerneuester Zeit *K. G. Emeléus* u. *R. W. Lunt*⁵¹⁾ ein, daß es eigentlich keinen zwingenden Grund gäbe, anzunehmen, daß die Reaktion zwischen Ionen erfolge. Da nähere Angaben bisher noch nicht erfolgt sind, kann vorerst keine Stellung genommen werden. Allerdings ist kaum ein Fall anzuführen, der mit zwingender Notwendigkeit die Annahme eines Ionenmechanismus fordert.

⁴⁸⁾ *A. K. Brewer* u. *P. D. Kueck*, J. phys. Chem. **88**, 889, 1051 [1935].

⁴⁹⁾ *S. C. Lind*, Science **67**, 565 [1928].

⁵⁰⁾ S. hierzu z. B. *S. C. Lind* u. *R. Livingston*, Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 334 [1936], sowie Untersuchungen von *P. Günther* u. Mitarb. z. B. Z. physik. Chem. Abt. B. **83**, 407 [1936] und *W. Mund*: L'action chimique des rayons alpha en phase gazeuse. Paris 1935.

⁵¹⁾ *K. G. Emeléus* u. *R. W. Lunt*, Nature **137**, 404 [1936].

Zur Einleitung der Reaktion genügt, durchaus eine Anregung oder Aufspaltung eines Moleküls durch einen Elektronenstoß. Ein weiteres Eingehen auf diese Dinge ist im Rahmen dieses Berichtes jedoch nicht möglich. Es mag hier nur noch auf weitere ausführliche Untersuchungen von *K. G. Emeléus* u. *R. W. Lunt*⁵²⁾, *R. W. Lunt* u. *C. A. Meek*⁵³⁾, sowie die Arbeiten von *S. S. Wassiljew*, *N. J. Koborew* u. *E. N. Erjemin*⁵⁴⁾ und *E. J. B. Willey*⁵⁵⁾ hingewiesen werden. Diese kurzen Andeutungen zeigen schon die Schwierigkeiten, die sich bei der Festlegung des Primärprozesses ergeben. Noch größere Schwierigkeiten stellen sich jedoch der Festlegung des Mechanismus der Sekundärreaktionen entgegen, da hier nicht, wie bei photochemischen Prozessen, nur die eine Komponente in einen reaktionsfähigen Zustand gebracht wird, sondern mehrere verschiedene Primärprozesse und infolgedessen meistens auch mehrere Sekundärreaktionen nebeneinander her laufen.

Durch Herabsetzung des Druckes lassen sich hier allerdings die Verhältnisse übersichtlicher gestalten, und deshalb liegen auch die Verhältnisse in der Glimmentladung in chemischer Hinsicht ein wenig übersichtlicher als in der stillen Entladung. Hierbei ergibt sich dann noch der Vorteil, daß es möglich wird, wegen der großen Strömungsgeschwindigkeiten und der durch den kleinen Druck verminderten Stoßzahl die gebildeten instabilen Zwischenprodukte auch außerhalb der Entladung zu studieren. Allerdings beschränkt der kleine Druck die präparativen Möglichkeiten wiederum etwas, da außerordentlich große Gasvolumina bewältigt werden müssen, um einen nennenswerten Betrag an Substanz zu gewinnen. Durch die in neuester Zeit außerordentlich vervollkommenen Pumpen sind diese Schwierigkeiten allerdings ziemlich weitgehend behoben. Ein weiterer Nachteil der kleinen Drucke ist es jedoch, daß es fast nie möglich ist, die gebildeten Reaktionsprodukte auf irgendwelche Lösungen einwirken zu lassen. Doch sind hier von *Harteck*⁵⁶⁾ in allerneuester Zeit durch einen Kunstbegriff, der sicher noch mannigfaltiger Anwendung fähig ist, neue Möglichkeiten eröffnet worden. Hierauf wird noch weiter unten näher einzugehen sein. Ein großer Vorteil der Entladungen bei kleinem Druck ist aber die schon erwähnte Möglichkeit der Anwendung außerordentlich großer Energiemengen. Durch Verwendung kondensierter Gleichstromentladungen, die man als einzelne Stoßentladungen anwenden kann, indem man dem Entladungsrohr u. U. unter Zwischenschaltung einer Löschfunkenstrecke eine Kapazität von einigen μF parallel schaltet, lassen sich in den einzelnen Entladungsstößen Energien von mehreren 100 kW zur Wirkung bringen. Weiterhin erlauben dann auch noch spektroskopische Untersuchungen des von der Entladung ausgesandten Lichts eine Reihe von Schlüssen auf die in der Entladung sich abspielenden Prozesse. So zeigt z. B. das Auftreten des Balmerpektrums in einer Entladung die Anwesenheit von H-Atomen an.

Die chemischen Effekte der Glimmentladung.

Die Bildung von Atomen in der Entladung.

Nach *R. W. Wood*⁵⁷⁾ und *K. F. Bonhoeffer*⁵⁸⁾ entsteht in einer Entladung in Wasserstoff eine chemisch höchst

⁵²⁾ *K. G. Emeléus* u. *R. W. Lunt*, Trans. Faraday Soc. **32**, 1504 [1936].

⁵³⁾ *R. W. Lunt* u. *C. A. Meek*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **156**, 394, 157, 146 [1936].

⁵⁴⁾ *S. S. Wassiljew*, *N. J. Koborew* u. *E. N. Erjemin*, Acta physicochimica U.R.S.S. **5**, 201 [1936].

⁵⁵⁾ *E. J. B. Willey*, Nature **138**, 1054 [1936].

⁵⁶⁾ *P. Harteck*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 536 [1936].

⁵⁷⁾ *R. W. Wood*, Proc. Roy. Soc., London Ser. A **97**, 455 [1920], **102**, 1 [1922].

⁵⁸⁾ *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem. Abt. A. **118**, 199 [1924], und Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften, Bd. 6 1927, S. 201.

aktive, aber verhältnismäßig kurzlebige Form des Wasserstoffs, von der *Bonhoeffer* nachwies, daß es sich um in der Entladung gebildete Wasserstoffatome handelt. Die Vereinigungsgeschwindigkeit der Atome im Gasraum ist nicht sehr groß, da Vereinigung nur bei jedem Dreierstoß erfolgt⁵⁹⁾, und da bei den kleinen Drucken nur etwa jeder 10⁶ Stoß ein Dreierstoß ist, ist die Rekombination im Gasraum klein. Dagegen tritt an den Wänden der Röhre lebhaftere Vereinigung ein. Durch Zusatz von Wasserdampf oder durch Beschmieren der Wände mit Phosphorsäure läßt sich jedoch die Wand gegen die Wiedervereinigung weitgehend vergiften, wie *v. Wartenberg*⁶⁰⁾ feststellte, und so kann man die Atome meterweit durch die Röhre absaugen und zu allen möglichen Reaktionen benutzen. An gewissen Verunreinigungen, insbes. an Metallen, tritt jedoch lebhaftere Rekombination ein, wobei die Dissoziationsenergie von 101 kcal frei wird und das Metall u. U. bis zur hellsten Weißglut erhitzt. Aus diesem thermischen Effekt kann man auch Schlüsse auf die Konzentration an Atomen ziehen. Genaue Messung der Atomkonzentration erfolgt nach der Methode von *Wrede*⁶¹⁾ auf Grund der leichteren Diffusion der kleineren Atome durch einen engen Spalt gegenüber den Molekülen.

Reaktionen mit Atomen.

Mit den so gebildeten Atomen lassen sich nun zahlreiche Reaktionen untersuchen⁶²⁾, auf die hier nur insoweit eingegangen werden kann, als sich Erfolge in präparativer Hinsicht erzielen ließen. Da der atomare Wasserstoff chemisch außerordentlich aktiv ist, tritt sofort lebhaftere Vereinigung mit Sauerstoff, Chlor usw. ein. *Paneth*⁶³⁾ konnte mit Hilfe des aktiven Wasserstoffs einige sonst nur sehr schwierig zu gewinnende gasförmige Nichtmetallhydride präparativ erhalten; die von ihm ausgearbeitete Methode ließ sich sogar allgemein als Kriterium für die Bildung von flüchtigen Hydriden sowie für analytische Zwecke brauchbar ausgestalten. *Pietsch*⁶⁴⁾ gelang es weiterhin, eine ganze Zahl bisher unbekannter salzartiger Hydride von Metallen (Ag, Cu, Au, Be, Ga, In, Ta) zu gewinnen. Durch Anlagerung von H-Atomen an WO₃ konnten *F. Ebert* u. *H. Flasch*⁶⁵⁾ eine Verbindung W₄O₁₀(OH)₂ darstellen und durch isobaren Abbau noch andere niedere Wolframoxyde, deren Aufbau röntgenographisch gesichert wurde. *Kroepelin* u. *Vogel*⁶⁶⁾ schließlich haben eine große Anzahl von verschiedenen anorganischen Stoffen der Einwirkung von H-Atomen unterworfen, auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann. Hingewiesen sei nur auf die von ihnen beobachtete Möglichkeit, sogar freie Alkalimetalle aus gewissen Alkalisalzen darzustellen. Großes Interesse besaß naturgemäß die Reaktion derartiger Atome mit flüssigen Reagenzien. Hier stellten sich aber erhebliche Schwierigkeiten dadurch ein, daß die verwendeten Lösungsmittel einen zu hohen Dampfdruck besitzen, so daß sie bei

dem kleinen Druck sofort verdampfen. Beim Wasserstoff konnte man sich bis zu einem gewissen Grade dadurch helfen, daß man die Atome thermisch an einer glühenden Wolframwendel⁶⁷⁾ erzeugte oder im Lichtbogen zwischen Wolframelektroden⁶⁸⁾, ein Weg, der für andere Atome jedoch nicht gangbar ist. *Harteck*⁶⁹⁾ zeigt jedoch, daß sich in einem Gemisch der betreffenden Gase mit Neon auch bei 20 mm Neon noch eine stabile Entladung herstellen läßt, die eine gute Ausbeute an Atomen liefert. Auf diese Weise wurde es möglich, Wasserstoffatome auch mit wässrigen Lösungen in Reaktion zu bringen. In solchen Fällen werden z. B. Silber, Kupfer usw. aus ihren Lösungen als Metalle ausgefällt. Es erscheint sicher, daß diese schöne Methode noch vielfacher präparativer Anwendungen fähig sein wird. Eine weitere höchst bedeutungsvolle Möglichkeit der Reaktionen mit Atomen ist von *Geib* u. *Harteck*⁷⁰⁾ angegeben worden. Sie gingen von der Überlegung aus, daß sich die bei Zimmertemperatur hauptsächlich abspielenden Austauschreaktionen, bei denen also durch ein in Reaktion tretendes Atom nach $BC + A \rightarrow AB + C$ zwei neue Moleküle gebildet werden, bei tiefen Temperaturen zugunsten der als Dreierstoßreaktionen meist ohne nennenswerte Aktivierungsenergie verlaufenden Anlagerungsreaktionen weitgehend unterdrückt werden können. Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Atome ist es so möglich, auch noch bei der Temperatur der flüssigen Luft Reaktionen durchzuführen und so u. U. noch bei Zimmertemperatur längst instabile Stoffe zu synthetisieren. So erschließt sich dem Chemiker hier eine Möglichkeit, Stoffe kennenzulernen und ihr Verhalten zu untersuchen, die bisher außerhalb aller präparativen Möglichkeiten lagen. Bereits die ersten hier erzielten Erfolge lassen noch manche weiteren erhoffen, wie die Darstellung eines isomeren H₂O₂, das sich bei höherer Temperatur in das bekannte H₂O₂ umlagert, oder die Darstellung des Nitroxyls (HNO), das sich als recht explosiv erwies und erst etwa bei -100° bei vorsichtiger Temperatursteigerung sich in untersalpेत्रige Säure und Nitramid umwandelt, z. T. in N₂O + H₂O zerfällt. Weiterhin zeigten sich Anzeichen für die Bildung freier Sulfoxylsäure aus H und SO₂ der Formel H₂SO₂. Durch Reaktion mit Quecksilberdampf ließ sich HgH synthetisieren, um nur einige besonders prägnante Beispiele zu nennen. Eine für solche Anlagerungsversuche verwendbare Apparatur, die im wesentlichen der von *Harteck*⁷¹⁾ benutzten nachgebaut ist, sei kurz beschrieben.

Der Wasserstoff bzw. Sauerstoff strömt bei A aus einer Bombe über eine Gasuhr B, wo er sich gleichzeitig mit Wasserdampf belädt, ein Pd-Asbestrohr, eine Falle D, die durch Kühlung einen bestimmten H₂O-Partialdruck einzustellen erlaubt, einen Strömungsmesser und ein Feinreguliertventil in die beiden Schenkel des Entladungsrohrs F, das mit etwa 300 MA betrieben wird. Bei G gelangen die so gebildeten Atome in das Reaktionsgefäß H, das sich in fl. Luft oder einem Temperaturbad befindet. Durch I, ein doppelwandiges heizbares Rohr, tritt das Zusatzgas, an das Atome angelagert werden sollen, in das Reaktionsgefäß, das in Abb. 2a vergrößert wiedergegeben ist. Unmittelbar nach der Reaktion wird so das Reaktionsprodukt ausgefroren und der weiteren Einwirkung der Atome entzogen. Der nicht umgesetzte Wasserstoff bzw. Sauerstoff strömt nun über Falle L, Hahn M in ein Quarzrohr, wo er mit der äquivalenten Menge O₂ bzw. H₂ zu H₂O an einer glühenden Pt-Spirale verbrannt wird. Dieses Wasser wird in O kondensiert und kann in der Falle P gewogen werden. Aus der Differenz des an der Gasuhr gemessenen Volumens und des als Wasser gewogenen ergibt sich die Menge des in Reaktion getretenen Gases. Gleichzeitig hat dieser Kunstgriff des Verbrennens des Gasüberschusses den Vorteil, daß nur geringe Gasmengen durch die Pumpe zu bewältigen sind. In K befindet sich noch ein kleiner Pt-Draht,

⁵⁹⁾ Siehe hierzu: *W. Steiner* u. *F. W. Wicke*, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 817 [1931]; *W. Steiner*, Z. physik. Chem. Abt. B. 15, 249 [1932]; *J. Amdur* u. *A. L. Robinson*, J. Amer. chem. Soc. 55, 1395, 2615 [1933]; *H. M. Smallwood*, ebenda 56, 1542 [1934]; *L. Farkas* u. *H. Sachsse*, Z. physik. Chem. Abt. B. 27, 111 [1934]; *H. Senftleben* u. *W. Hein*, Ann. Physik [5] 22, 1 [1935].

⁶⁰⁾ *H. v. Wartenberg* u. *G. Schultze*, Z. physik. Chem. Abt. B. 6, 261 [1929].

⁶¹⁾ *E. Wrede*, Z. Instrumentenkunde 48, 201 [1928].

⁶²⁾ *E. Boehm* u. *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem. Abt. A. 113, 199 [1924], 119, 385 [1926]; *K. H. Geib* u. *P. Harteck*, ebenda Abt. A. 170, 1 [1934].

⁶³⁾ *F. Paneth*, *Mathies* u. *Schmidt-Hebbek*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 775 [1922].

⁶⁴⁾ *E. Pietsch*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 577 [1933].

⁶⁵⁾ *F. Ebert* u. *H. Flasch*, Z. anorg. allg. Chem. 226, 65 [1936].

⁶⁶⁾ *H. Kroepelin* u. *E. Vogel*, ebenda 229, 1 [1936].

⁶⁷⁾ *H. Kroepelin* u. *E. Vogel*, Naturwiss. 20, 821 [1932].

⁶⁸⁾ *W. Heimsöeth*, Diss. Berlin 1935.

⁶⁹⁾ *P. Harteck*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 536 [1936].

⁷⁰⁾ *K. H. Geib* u. *P. Harteck*, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1551 [1932], 66, 1815 [1933], 66, 423 [1933].

⁷¹⁾ *K. H. Geib* u. *P. Harteck*, l. c.

an dessen Aufglühen das Vorhandensein von Atomen erkannt werden kann. Bei K ist außerdem noch eine Analysenapparatur angeschlossen, die die Bestimmung der u. U. nach dem Auftauen und Zersetzen des Reaktionsproduktes entstandenen Gase erlaubt, worauf aber hier nicht eingegangen werden kann.

auch nicht nachleuchtender Stickstoff, der sich unter gewissen Umständen erzeugen läßt, chemisch aktiv sein kann. Zur Erzeugung einer nennenswerten Atomkonzentration sind, wie Steiner⁷⁷⁾ u. Wrede⁷⁸⁾ zeigen konnten, äußerst

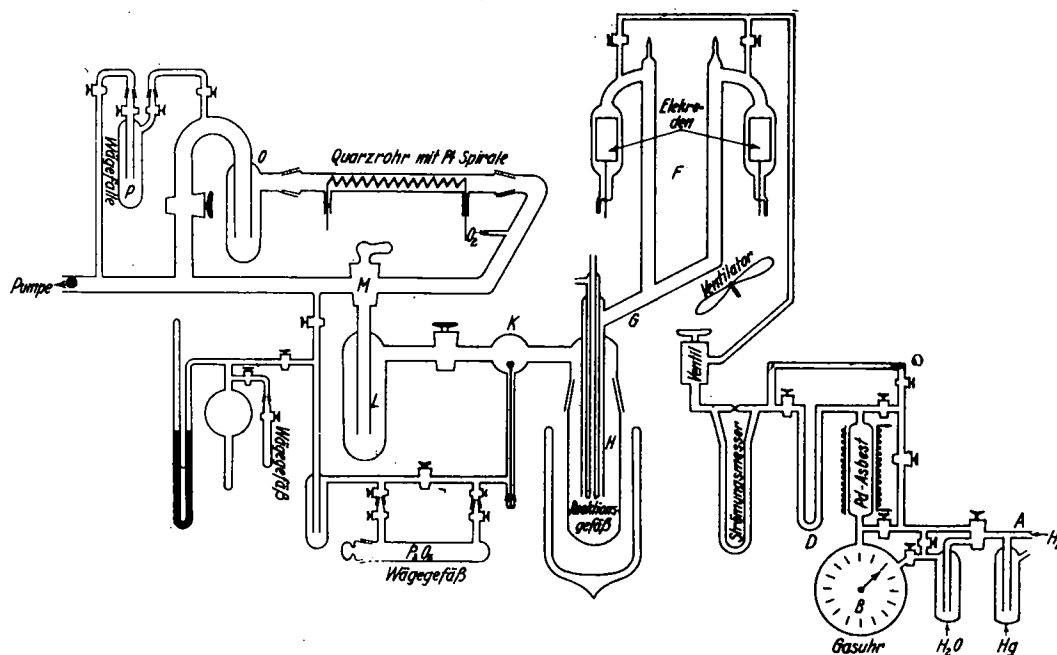


Abb. 2. Apparatur für Anlagerungsversuche.

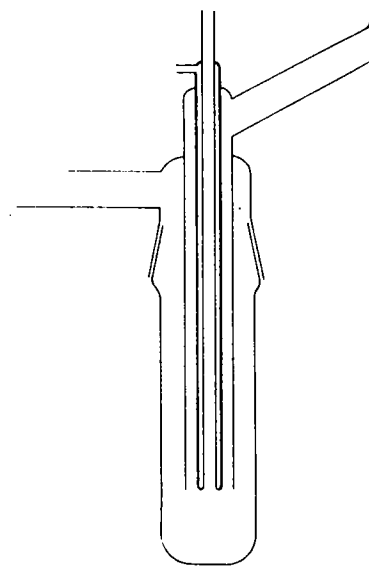


Abb. 2a. Reaktionsgefäß.

In gleicher Weise wie sich Wasserstoffatome gewinnen lassen, läßt sich auch Sauerstoff in seine Atome zerlegen. Die Lebensdauer der O-Atome ist etwa von der gleichen Größenordnung, und es lassen sich auch in gleicher Weise Reaktionen wie mit den H-Atomen durchführen, wie Hardeck u. Kopsch⁷²⁾ zeigten. Da hier in präparativer Hinsicht keine besonders prägnanten Erfolge bisher erzielt worden sind, kann dieser kurze Hinweis genügen. Nur auf eines sei hingewiesen. In der Entladung bei kleinen Drucken entsteht nämlich kein Ozon. Erst wenn die Sauerstoffatome in eine mit fl. Luft gekühlte Falle gelangen, tritt dort Ozonbildung ein, die sich aber bereits weitgehend dadurch unterdrücken läßt, daß man nicht mit fl. Luft, sondern mit fl. Sauerstoff kühlt, wie Geib u. Hardeck⁷³⁾ zeigen konnten. Demnach entsteht also Ozon erst in der Falle beim Kondensieren.

Etwas eingehender ist der aktive Stickstoff zu behandeln. Schon ziemlich frühzeitig wurde beobachtet, daß luftgefüllte Geisler-Röhren nach dem Abschalten der Entladung noch eine gewisse Zeit lang ein gelbes Nachleuchten zeigen, das, wie R. I. Strutt⁷⁴⁾ nachgewiesen hat, dem Stickstoff zugeschrieben werden muß, dem hier eine erhöhte chemische Aktivität zukommt. Strutt hat dann weiterhin eine ganze Anzahl von Reaktionen mit ihm durchgeführt und hat darauf hingewiesen, daß wohl Atome auch eine Rolle spielen könnten. Nach G. Cario u. I. Kaplan⁷⁵⁾ sowie Z. Bay u. W. Steiner⁷⁶⁾ handelt es sich beim nachleuchtenden Stickstoff nicht allein um Atome, sondern um ein Gemisch von Atomen und metastabilen angeregten Molekülen. Zur Erzielung eines besonders starken Nachleuchtens erweist sich die Anwesenheit von etwas Sauerstoff als besonders günstig. Es ließ sich aber zeigen, daß

starke Entladungen nötig. Am günstigsten fand Steiner eine kondensierte Gleichstromentladung (8 μ F Kond.) zur Erzeugung von atomreichem, aktivem Sauerstoff. Durch Vergiften der Wände lassen sich, nach Lord Rayleigh⁷⁹⁾, außerordentlich lange Nachleuchtdauern von mehreren Stunden erzielen. Reaktionen des aktiven Stickstoffs sind außer von Steiner⁸⁰⁾, der zeigen konnte, daß er mit Wasserstoff Hydrazin und Ammoniak bildet, besonders von E. Tiede⁸¹⁾ u. Mitarb. untersucht worden. Tiede konnte durch Reaktion mit Quecksilber ein neues Quecksilber(I)-nitrid sowie ein Galliumnitrid synthetisieren. G. Berraz⁸²⁾ konnte unter etwas anderen Bedingungen (die betreffenden Metalle wurden als Elektroden eingeführt) Nitridbildung feststellen und ein Bleinitrid der Formel Pb_3N_2 synthetisieren. Mit Alkalimetallen bildet der aktive Stickstoff, wie H. Wattenberg⁸³⁾ zeigte, Nitride und Azide, wobei man es in der Hand hat, durch Änderung der Versuchsbedingungen u. U. nur Azid zu synthetisieren. Nitridbildung stellten Hunt u. Schumb⁸⁴⁾ auch bei Mg fest und auf dieser Nitridbildung beruht wohl auch ein Patent⁸⁵⁾, nach dem die Härtingszeit bei der sog. Stickstoffhärtung durch elektrische Entladungen verkürzt werden soll. Hierher gehört auch die von W. Moldenhauer⁸⁶⁾ durchgeführte Synthese von verschiedenen Alkaliaziden und des Schwefelstickstoffs, da der Schwefel bei der Temperatur seines Schmelzpunktes wohl kaum elektrisch beeinflusst war, obwohl er sich im

⁷⁷⁾ Z. Bay u. W. Steiner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **85**, 733 [1929].

⁷⁸⁾ E. Wrede, Z. Physik **54**, 53 [1929].

⁷⁹⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **151**, 567 [1935].

⁸⁰⁾ W. Steiner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 807 [1930].

⁸¹⁾ E. Tiede u. H. Chomae, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1839 [1930]; E. Tiede u. E. Hey, ebenda **66**, 85 [1933]; E. Tiede u. H. G. Knoblauch, ebenda **68**, 1149 [1935].

⁸²⁾ G. Berraz, An. soc. cient. Santa Fe **5**, 54 [1935].

⁸³⁾ H. Wattenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1667 [1930].

⁸⁴⁾ W. O. Schumb u. H. Hunt, J. phys. Chem. **84**, 1919 [1930].

⁸⁵⁾ Amer. Pat. 1837256.

⁸⁶⁾ W. Moldenhauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1954, 2390 [1929].

⁷²⁾ P. Hardeck u. U. Kopsch, Z. physik. Chem. Abt. B. **12**, 327 [1931].

⁷³⁾ K. H. Geib u. P. Hardeck, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1815 [1933].

⁷⁴⁾ R. I. Strutt, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **92**, 438 [1916].

⁷⁵⁾ G. Cario u. I. Kaplan, Z. Physik **58**, 769 [1929].

⁷⁶⁾ Z. Bay u. W. Steiner, Z. physik. Chem. Abt. B. **8**, 149 [1929].

Entladungsgefäß befand. *Moldenhauer* gelangte hier außer zu dem bekannten S_4N_4 noch zu einem blauschwarzen, schon von *Strutt*⁸⁷⁾ beobachteten Körper, den er als NS_2 identifizieren konnte. Dieses NS_2 geht dann beim Erhitzen in das bisher nur wenig bekannte N_2S_5 über.

Neben diesen hauptsächlich in präparativer Hinsicht wichtig gewordenen aktiven atomaren Formen dieser drei Elemente sind in neuerer Zeit auch noch Untersuchungen von *G.-M. Schwab*⁸⁸⁾ und *W. H. Rodebush* u. *W. C. Klingelhöfer*⁸⁹⁾ über Chlor- und Bromatome, die auf elektrischem Wege erzeugt wurden, durchgeführt worden. *G.-M. Schwab* erzeugte die Cl-Atome in Glimmentladungen zwischen wassergekühlten Eisenelektroden, maß die Rekombinationsgeschwindigkeit der so erzeugten Atome und führte eine Reihe von Reaktionen mit verschiedenen Zusatzgasen aus, wobei sich z. B. durch Reaktion von C_2H_4 mit den Atomen ein explosiver Körper noch unbekannter Zusammensetzung bildete. *Rodebush* benutzte zur Erzeugung der Atome elektrodenlose Ringentladungen, um alle Verunreinigungen ausschalten zu können. Bei 0,1 mm Druck konnte *G.-M. Schwab* auch Br-Atome außerhalb der Entladung nachweisen und die mittlere Lebensdauer unter seinen Versuchsbedingungen zu $1,8 \cdot 10^{-3}$ s ermitteln. Wenn diese Untersuchungen auch bisher in präparativer Hinsicht keine wesentlichen Neuerungen ergaben, so kommt ihnen doch im Hinblick auf photochemische Untersuchungen beträchtliche Bedeutung zu, da die hier gefundenen Ergebnisse die der photochemischen Untersuchungen aufs beste bestätigen und erweitern.

Überhaupt kommt allen diesen Untersuchungen über Reaktionen von Atomen nicht nur vom präparativen, sondern vor allem vom reaktionskinetischen Standpunkt aus große Bedeutung zu, worauf jedoch im Rahmen dieses Berichtes nur hingewiesen werden kann.

Mit dieser kurzen Schilderung der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen über die in der Entladung erzeugten Atome können wir uns nunmehr dem präparativ bedeutungsvollsten Kapitel zuwenden, nämlich denjenigen Untersuchungen, bei denen mehrere Reaktionsteilnehmer den Einwirkungen der Entladungen ausgesetzt wurden. Diese Untersuchungen sind durchweg bei kleinen Drucken ausgeführt und meistens mit Hilfe von Glimmentladungen. Daneben sollen auch noch Reaktionen in elektrodenlosen Entladungen besprochen werden.

Solche elektrodenlosen Entladungen lassen sich auf mannigfache Weise erzeugen. Einmal durch außen auf dem Reaktionsrohr angebrachte Elektroden. Z. B. stellt der *Siemens-Ozonisator* nichts anderes als ein solches Reaktionsgefäß dar, und bei Erniedrigung des Druckes vollziehen sich lebhaft, an Glimmentladungen erinnernde Entladungen in ihm. Man kann hier den Abstand der beiden konzentrischen Röhre auch sehr erweitern bzw. die Elektroden nebeneinander in einigem Abstand auf dem äußeren Rohr anbringen und das Innenrohr ganz weglassen. Wirksamer Entladungen erhält man mit Hilfe hochfrequenter Schwingungen, die man entweder mit Hilfe eines *Tesla*-Apparates oder besser mit einem Röhrengenerator erzeugt. Man kann dann entweder das Reaktionsgefäß in ein Feld solcher hochfrequenter Schwingungen bringen oder man kann auch das Reaktionsgefäß selbst in die Primärspule des *Tesla*-Transformators bringen. In diesem Falle erhält man dann die recht wirkungsvollen Ringentladungen, die auch von *Rodebush* u. *Klingelhöfer*, wie erwähnt, zur Erzeugung von atomarem Chlor benutzt wurden.

Synthesen in der Glimmentladung.

Da in der Entladung äußerst reaktionsfähige Gebilde entstehen, vollzieht sich in den Entladungen, wie zu erwarten, eine große Anzahl von sonst nicht zu erzwingenden Reaktionen. Wie schon an Hand der Bildung von Atomen

aus den Elementen gezeigt wurde, treten Spaltprozesse ein und bei der Aufspaltung zusammengesetzter Moleküle werden die Bruchstücke untereinander in Reaktion treten und so neue Körper bilden, in ähnlicher Weise, wie das schon bei den stillen Entladungen gezeigt wurde. So werden z. B., wie *G. I. Lavin* u. *F. B. Stewart*⁹⁰⁾, *W. H. Rodebush* u. *M. H. Wahl*⁹¹⁾ sowie *H. A. Frost* u. *O. Oldenberg*⁹²⁾ zeigten, Wassermoleküle in H und OH aufgespalten. Die OH-Radikale lassen sich außerhalb der Entladung nachweisen mit Hilfe ihres Absorptionsspektrums; ihre mittlere Lebensdauer beträgt nach *Frost* u. *Oldenberg* rund $\frac{1}{8}$ s. Bei der Wiedervereinigung treten sie aber nur z. T. mit den H-Atomen zu Wasser zusammen, ein erheblicher Teil vereinigt sich untereinander zu Wasserstoffperoxyd, das man auf diesem Wege in Konzentrationen bis 50% und mehr erhalten kann. Gegen diese Deutung der H_2O_2 -Bildung sind allerdings in neuerer Zeit von *K. H. Geib*⁹³⁾ Bedenken geäußert worden. Er kommt auf Grund von Untersuchungen über die Reaktion von H-Atomen mit H_2O zu dem Ergebnis, daß das gebildete H_2O_2 der Reaktion zwischen H_2O und H-Atomen entstammt.

Spaltungsreaktionen.

Ebenso oder in noch viel stärkerem Maße wie in stillen Entladungen werden Kohlenwasserstoffe in der Glimmentladung zersetzt. Hier gelingt es aber, die Bruchstücke auch chemisch nachzuweisen. So konnten *F. O. Rice* u. *F. R. Whaley*⁹⁴⁾ mit Hilfe der von *F. Paneth*⁹⁵⁾ angegebenen Reaktion der Aufzehrung von Bleisiegeln CH_3 -Radikale außerhalb einer Entladung in Kohlenwasserstoffen, Alkohol usw. eindeutig nachweisen. Mit Hilfe von Kanalstrahlen konnten *O. Eisenhut* u. *R. Conrad*⁹⁶⁾ nachweisen, daß z. B. in Methan Teilchen der Massen 1, 12, 13, 14, 15, daneben aber auch Teilchen der Massen 24, 25 usw. vorkommen, was anzeigt, daß sowohl C- wie CH -, CH_2 -, CH_3 -Radikale und auch bei Methan bereits doppelt so große Teilchen entstanden sind, die also durch Vereinigung zweier einfacher Radikale entstanden sind. Im übrigen sind die Reaktionen der Kohlenwasserstoffe hier weitaus durchsichtiger. *F. Fischer* u. *K. Peters*⁹⁷⁾ konnten in glatter Reaktion aus Methan, Naphthalin, Anthracen usw. Acetylen gewinnen, eine Reaktion, die vielfach auch im Hinblick auf etwaige technische Möglichkeiten untersucht worden ist. Bei einer Entladung in Benzol erhält man, wie *A. P. Davies*⁹⁸⁾ zeigte, Diphenyl aus den Bruchstücken, die in der Entladung gebildet werden.

In gleicher Weise ist auch die Spaltung von Kohlendioxyd in CO und Sauerstoff häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. So stellten *Hunt* u. *Schumb*⁹⁹⁾ fest, daß die Reaktion dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorcht und daß He-Zusatz das Gleichgewicht nach der Seite der Spaltung verschiebt. Dieser eigentümliche Einfluß von Edelgaszusätzen ist auch sonst oft beobachtet worden, so z. B. von *Willey*¹⁰⁰⁾, der bei der Stickstoffaktivierung Ausbeutensteigerung durch He-Zusatz beobachtete. Die

⁹⁰⁾ *G. I. Lavin* u. *F. B. Stewart*, *Nature* **123**, 607 [1929]; *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **15**, 829 [1930].

⁹¹⁾ *W. H. Rodebush* u. *M. H. Wahl*, *J. chem. Physics* **1**, 696 [1934].

⁹²⁾ *H. A. Frost* u. *O. Oldenberg*, *Physic. Rev.* [2] **47**, 788 [1936].

⁹³⁾ *K. H. Geib*, *J. chem. Physics* **4**, 391 [1936].

⁹⁴⁾ *F. O. Rice* u. *F. R. Whaley*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1311 [1935].

⁹⁵⁾ *F. Paneth* u. *W. Hofeditz*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 1335 [1929].

⁹⁶⁾ *O. Eisenhut* u. *R. Conrad*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **36**, 654 [1930].

⁹⁷⁾ *F. Fischer* u. *K. Peters*, *Z. physik. Chem. Abt. A* **141**, 180 [1929].

⁹⁸⁾ *A. P. Davies*, *J. physik. Chem.* **35**, 3330 [1932].

⁹⁹⁾ *H. Hunt* u. *W. C. Schumb*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3152 [1930]; *W. C. Schumb* u. *F. H. Bickford*, ebenda **58**, 1038 [1936].

¹⁰⁰⁾ *E. I. B. Willey*, *Proc. Roy. Soc., London Ser. A.* **152**, 158 [1936].

⁸⁷⁾ *R. I. Strutt*, 1. c.

⁸⁸⁾ *G.-M. Schwab* u. *H. Frieß*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **39**, 586 [1933]; *G.-M. Schwab*, *Z. physik. Chem. Abt. A* **178**, 123 [1936].

⁸⁹⁾ *W. H. Rodebush* u. *W. C. Klingelhöfer*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 130 [1933].

Ursache dieser Erscheinung liegt in der Gleichheit der Ionisationspotentiale $[N_2^+ \rightarrow N + N^+ \text{ (24 V) He 24,5 V}]$. Diese Erscheinung dürfte sich sicherlich auch präparativ ausnutzen lassen, um Reaktionen zu bevorzugen, wie es z. B. A. Stock¹⁰¹⁾ beim $(BH)_x$ durch Argonzusatz in dieser Weise tat.

Reaktionen mit Sauerstoff.

Mannigfaltig sind die Oxydationsreaktionen, die in der Entladung erzielt werden konnten. So erhielt H. Rheinboldt¹⁰²⁾ in einer Hochfrequenzentladung durch Oxydation von Selen das lange gesuchte SeO_3 . E. N. Kramer u. V. W. Meloche¹⁰³⁾ haben diese Versuche neuerdings in der Glimmentladung wiederholt und konnten ebenfalls SeO_3 neben SeO_2 nachweisen. Unter Verwendung der Glimmentladung an Stelle der stillen Entladung haben neuerdings R. Schwarz u. H. Achenbach¹⁰⁴⁾ die Versuche von M. Berthelot¹⁰⁵⁾ über die Oxydation von SO_2 wiederholt. Sie kamen dabei über die Oxydationsstufe des S_2O_7 hinaus und nach verschiedener Variation der Versuchsbedingungen zu einem festen weißen Reaktionsprodukt, das aus Jodkali Jod in Freiheit setzte. Die Analyse gab schließlich ein Verhältnis von $SO_3 : O_{akt} = 1 : 1$, womit also die Bruttoformel SO_4 erwiesen war. Eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in wasserfreier Schwefelsäure ergab einen Wert von 95, womit erwiesen war, daß SO_4 monomer ist. Es besitzt einen Schmp. von $+3^\circ$ (unter Zersetzung). Mit Wasser bildet es keine Sulfomonopersäure, sondern zersetzt sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung. Ebenso wird durch Zersetzung kein H_2O_2 gebildet. Dagegen ist es ein starkes Oxydationsmittel, oxydiert z. B. Mn^{II} glatt zu Mn^{VII} , Anilin zu Nitrobenzol usw.

Mit der gleichen Apparatur untersuchten Schwarz u. Achenbach¹⁰⁶⁾ auch die ebenfalls von M. Berthelot¹⁰⁷⁾ stammende Beobachtung, daß NO_2 in Gegenwart von Sauerstoff in der Entladung entfärbt wird. Hautefeuille u. Chappuis¹⁰⁸⁾ hatten diese Beobachtung Berthelots bestätigt und das Spektrum eines neuen Oxyds des Stickstoffs gefunden, dem sie ohne nähere Begründung die Formel N_2O_6 zuerteilten. Später wurde bei der Oxydation von N_2O_5 mit Ozon von Warburg u. Leithäuser¹⁰⁹⁾ einerseits und Schumacher u. Sprenger¹¹⁰⁾ andererseits dieses Oxyd aufgefunden und auf spektroskopischem Wege als NO_3 identifiziert. Die Isolierung auf präparativem Wege konnten nun R. Schwarz u. H. Achenbach durchführen; in einem Ansatz, den sie am Entladungsrohr anbrachten und mit fl. Luft kühlten, erhielten sie eine weiße Substanz, die sich bereits bei -142° zu zersetzen begann. Durch Zersetzen mit $SnCl_2$ nach einer von Raschig angegebenen Methode konnten sie das Verhältnis von N : O wie 1 : 3 ermitteln, wodurch die Zusammensetzung dieser Substanz nun auch auf chemischem Wege gesichert ist. Gleichzeitig konnten auch die Eigenschaften dieses neuen Oxyds festgelegt werden, wobei es sich zeigte, daß es ebenso-

wenig wie NO_2 das Anhydrid einer Säure ist. In wäßrigem Medium erwies es sich als verhältnismäßig stabil.

Eine weitere interessante Umsetzung mit Sauerstoff wurde von O. Ruff u. W. Menzel¹¹¹⁾ durchgeführt. Sie setzten ein Gemisch von Fluor und Sauerstoff der Glimmentladung in einem besonders gestalteten Entladungsgefäß aus Quarz aus. In einem unteren gekühlten Teil des Entladungsgefäßes kondensierte sich eine gelbe Flüssigkeit; die Analyse ergab das Verhältnis F : O wie 1 : 1. Dampfdichtebestimmungen bei sehr niedriger Temperatur ergaben die Formel F_2O_2 . Oberhalb -60° beginnt dieses Sauerstofffluorid zu zerfallen, und zwar, wie von Schumacher u. Frisch¹¹²⁾ gezeigt wurde, in Fluor und Sauerstoff.

Nach diesen vielfältigen erfolgreichen Versuchen zur Darstellung bisher unbekannter Sauerstoffverbindungen lag es nahe, zu untersuchen, ob es nicht auch gelingen würde, Brom und Sauerstoff in der Entladung zur Vereinigung zu bringen, um so einen Weg zur Gewinnung der bisher noch wenig studierten Bromoxyde zu erhalten. Es liegen bisher nur Angaben vor über ein Br_3O_8 , das von Lewis u. Schumacher¹¹³⁾ aus Brom und Ozon gewonnen werden konnte, und über Br_2O von Zintl¹¹⁴⁾ einerseits und Brenschede u. Schumacher¹¹⁵⁾ andererseits, denen die Darstellung dieses Oxyds, wenn auch nicht in reinem Zustand, gelungen ist. Zwar sind schon öfters Versuche zur Darstellung von Bromoxyden in der Entladung¹¹⁶⁾ gemacht worden, aber diese waren durchweg negativ. R. Schwarz u. M. Schmeißer¹¹⁷⁾ haben gleichwohl dieses Problem wieder aufgegriffen und es durch Anwendung eines Kunstgriffs gelöst. Sie ließen ein Gemisch von Brom und Sauerstoff durch ein Ent-

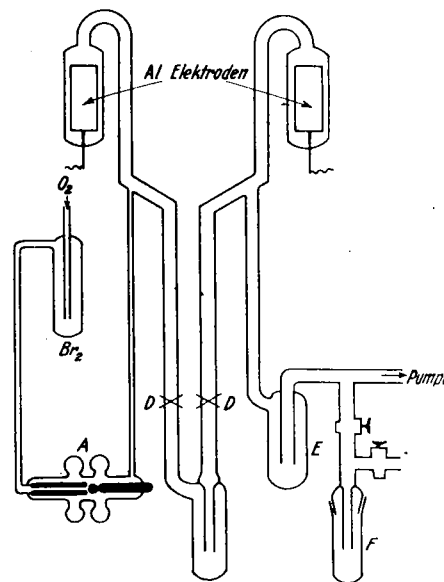


Abb. 3. Apparatur zur Darstellung von Bromoxyden.

ladungsrohr (Abb. 3) strömen und kühlen den unteren Teil des Entladungsrohres mit fl. Luft. Da diese Untersuchung ihrer Methodik wegen allgemeineres Interesse beansprucht, soll sie im folgenden etwas ausführlicher besprochen werden.

¹⁰¹⁾ A. Stock u. Mathing, l. c.
¹⁰²⁾ H. Rheinboldt u. H. Hessel, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1865 [1930].

¹⁰³⁾ E. N. Kramer u. V. W. Meloche, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1081 [1934]; Earl Olson u. V. W. Meloche, ebenda **58**, 2514 [1936].

¹⁰⁴⁾ R. Schwarz u. H. Achenbach, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 271 [1934].

¹⁰⁵⁾ M. Berthelot, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **86**, 277, 288 [1878].

¹⁰⁶⁾ R. Schwarz u. H. Achenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 343 [1935].

¹⁰⁷⁾ M. Berthelot, Bull. Soc. chim. France [2] **35**, 227 [1881]; Ann. chim. Phys. [5] **22**, 432 [1881].

¹⁰⁸⁾ Hautefeuille u. Chappuis, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **92**, 80, 134 [1881], **94**, 1111, 1306 [1881].

¹⁰⁹⁾ E. Warburg u. Leithäuser, Ann. Physik **20**, 743 [1906], **23**, 209 [1907].

¹¹⁰⁾ H.-J. Schumacher u. G. Sprenger, Z. physik. Chem. Abt. A. **136**, 77 [1928]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37**, 674 [1931].

¹¹¹⁾ O. Ruff u. W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 204 [1933], **217**, 85 [1934]; Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 322 [1936].

¹¹²⁾ H.-J. Schumacher u. W. Frisch, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 423 [1936].

¹¹³⁾ B. Lewis u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. **6**, 423 [1930]; Z. anorg. allg. Chem. **182**, 182 [1929].

¹¹⁴⁾ E. Zintl u. G. Rienäcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1098 [1930].

¹¹⁵⁾ W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 370 [1936].

¹¹⁶⁾ R. Schwarz u. W. Kunzer, ebenda **183**, 376 [1929].

¹¹⁷⁾ R. Schwarz u. M. Schmeißer, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1163 [1937].

Das $\text{Br}_2\text{-O}_2$ -Gemisch trat durch das *Bodenstein*-Ventil A in das Entladungsrohr ein, dessen als Falle ausgebildeter unterer Teil mit fl. Luft gekühlt war. Hier kondensierte sich ein Gemisch von Br_2 , O_2 und ein hellgelber Körper. Br_2 und O_2 wurden mittels der Fallen E und F abgepumpt und der Rest durch Abschmelzen bei D in der Falle erhalten. Nun wurde diese Falle an eine Zersetzungsapparatur angesetzt, der gelbe Körper zerfällt oberhalb 0° plötzlich in $\text{Br}_2 + \text{O}_2$, die beide einzeln für sich bestimmt wurden. Es ergab sich das Verhältnis $\text{Br} : \text{O}$ wie $1 : 2$, womit die Formel BrO_2 sichergestellt und das lange gesuchte Analogon zum ClO_2 isoliert war.

In Analogie zu dem von *Schwarz* u. *Achenbach* gefundenen NO_2 interessierte natürlich auch die Frage nach einem entsprechenden Oxyd des Phosphors. Die erheblichen experimentellen Schwierigkeiten konnten wenigstens teilweise von *P. W. Schenk* u. *H. Platz*¹¹⁸⁾ und *P. W. Schenk* u. *H. Rehag*¹¹⁹⁾ überwunden werden. Sie sublimierten Phosphorperoxyd im Sauerstoffstrom durch ein heißes Entladungsrohr und erhielten eine blauviolette Substanz, die aus wäßrigem KJ langsam Jod in Freiheit setzte. Bei der Annahme, daß es sich um ein Peroxyd des Phosphors P_2O_6 handelt, ergab die Analyse, daß die unter günstigsten Bedingungen erhaltenen Produkte etwa 6% an diesem Peroxyd enthielten. Die wäßrige Lösung des Peroxyds ließ sich auf Grund ihres Verhaltens gegen Mn^{II} (Oxydation zu Mn^{VII}), Anilin (Oxydation zu Nitrosobenzol und Nitrobenzol), gegen AgNO_3 (Dunkelfärbung) als Lösung von Peroxyphosphorsäure identifizieren. Da dieser Säure von *Fichter*¹²⁰⁾ und *Schmidlin*¹²¹⁾ die Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ zuerkannt worden ist, dürfte dem Peroxyd, das sich als ihr Anhydrid erwiesen hat, die Formel P_2O_6 zukommen. Eine Reindarstellung ist allerdings bisher noch nicht gelungen; dagegen scheint eine Anreicherung auf Grund der Unlöslichkeit dieses Peroxyds in Chloroform durch Extraktion möglich, da sich P_2O_6 in Chloroform etwas löst. Nach 24stündigem Extrahieren im *Soxhlet*-Extraktor wurde jedenfalls ein Produkt mit 11% Peroxyd erhalten. Dieses neue Peroxyd erwies sich als recht stabile Verbindung. Erst bei 130° beginnt im trockenen Zustand langsame Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung.

Reduktionen.

In gleicher Weise wie diese Oxydationsreaktionen läßt sich mit Wasserstoff in der Entladung eine ganze Anzahl Reduktionen durchführen. So konnten *Hackspill*, *Stieber* u. *Hocart*¹²²⁾ in einer Glimmentladung BCl_3 mit Wasserstoff zu kristallisiertem Bor reduzieren, das im Gegensatz zu dem aluminothermisch gewonnenen Bor außerordentlich rein war. Unter etwas anderen Bedingungen konnten *H. J. Schlesinger* u. *A. B. Burg*¹²³⁾ auf dem gleichen Wege eine neue Darstellungsmethode für B_2H_6 ausarbeiten, die allerdings den Nachteil hat, daß die Trennung vom gleichzeitig gebildeten HCl nur schwierig durchzuführen ist. Diese Schwierigkeit wurde von *A. Stock*, *H. Martini* u. *W. Sütterlin*¹²⁴⁾ dadurch umgangen, daß sie BBr_3 statt BCl_3 anwandten. Hier ist die Trennung vom HBr leicht und somit eine äußerst elegante Darstellungsmethode für B_2H_6 gegeben.

Diese Möglichkeit der Durchführung von Reduktionen unter so verhältnismäßig leicht zu variierenden Bedingungen veranlaßte *R. Schwarz* u. *G. Pietsch*¹²⁵⁾, die Gewinnung zweiwertiger Si-Verbindungen durch Reduktion von SiCl_4 in der Entladung in Angriff zu nehmen. Durch vorsichtige Variation der Versuchsbedingungen gelang es ihnen, in der Tat einen festen weißen Körper zu gewinnen, dessen

Zusammensetzung der Formel SiCl_2 entspricht und dessen chemisches Verhalten auf diese Formel ebenfalls hindeutet, da die Verbindung mit NaOH pro 1Si 1H_2 entwickelt, in Methylalkohol löslich und bei Zimmertemperatur stabil ist. Bei höherer Temperatur disproportioniert sie nach $\text{SiCl}_4 + \text{Si}$.

Zahlreich sind auch die Untersuchungen, die sich mit der Umsetzung zwischen Stickstoff und Wasserstoff in der Entladung befassen. So fanden *A. K. Brewer* u. *J. W. Westhaver*¹²⁶⁾ exakte Proportionalität zwischen Entladungsstromstärke und Umsatz und wurden so auf das Äquivalentgesetz geführt. Die gleiche Proportionalität zwischen Umsatz und Stromstärke fand *J. W. Westhaver*¹²⁷⁾ auch bei der NH_3 -Zersetzung in der Glimmentladung. Weiterhin fanden sie hier auch den schon erwähnten Einfluß von Edelgaszusätzen. Während He die Ausbeute nicht ändert, vermindert sie Argonzusatz. Die Deutung sehen sie darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge der N_2^+ -Ionen ist, nur liegt das Ionisationspotential von Ar 0,4 V höher als das des H_2 , vermehrt also die H_2^+ und vermindert die Ausbeute. Als wahrscheinlichsten Vorgang halten sie Bildung von N_2^+ und Reaktion dieser Ionen mit H-Atomen.

Einen etwas anderen Mechanismus geben *Motschauer*, *Roginski*, *Schechter* u. *Theodoroff*¹²⁸⁾ an, die feststellen, daß pro Ion etwa 4–8 Mol NH_3 gebildet werden. Wesentlich erscheint die Feststellung, die schon von *Warburg* u. *Rump*¹²⁹⁾ und *A. J. H. van der Wyk*¹³⁰⁾ bei der stillen Entladung gemacht wurde, und die von *W. C. Schumb* u. *L. Goldmann*¹³¹⁾ bei der Glimmentladung (Hochfrequenz, elektrodenlos) gefunden wurde, daß die NH_3 -Bildung praktisch ausschließlich an der Wand verläuft. In qualitativer Hinsicht bedeutsam sind Untersuchungen von *Steiner*¹³²⁾; die beiden Komponenten wurden sowohl jede für sich als auch beide zusammen der Entladung ausgesetzt, wobei Wasserstoffatome mit molekularem Stickstoff nicht reagieren. Wohl aber tritt Reaktion von molekularem Wasserstoff mit aktiviertem Stickstoff ein und ebenso tritt auch Reaktion zwischen beiden aktivierten Gasen ein. Im ersteren Falle bildet sich bevorzugt Hydrazin, wahrscheinlich über eine Dreierstoßreaktion $\text{N} + \text{H}_2 + \text{X} = \text{NH}_2 + \text{X}$, wobei die Radikale NH_2 sich dann weiterhin zu Hydrazin vereinigen. Im zweiten Fall tritt ebenfalls durch eine Dreierstoßreaktion zwischen N- und H-Atomen NH -Bildung ein, das dann weiter zu Ammoniak umgesetzt wird. In einem Gemisch beider Gase in der Entladung wird daher bevorzugt Ammoniak und nur wenig Hydrazin gebildet. Diese Annahmen über den Reaktionsverlauf stützen sich auf die Voraussetzung, daß die Prozesse in der Hauptsache homogen verlaufen. Mit dem Einfluß des Elektrodenmaterials auf die NH_3 -Bildung befaßt sich die schon genannte Untersuchung von *E. Tiede* u. *E. Hey*¹³³⁾.

Eine weitere interessante Synthese ist die von Aldehyden aus Kohlenwasserstoffen und CO_2 bzw. O_2 . Man kann nach diesem Verfahren in einer Glimmentladung aus Methan und CO_2 z. B. Formaldehyd und Acetaldehyd¹³⁴⁾ und aus Methan und O_2 Formaldehyd¹³⁵⁾ in guten Ausbeuten

¹²⁶⁾ A. K. Brewer u. J. W. Westhaver, J. phys. Chem. **33**, 883 [1929], **34**, 153 [1930].

¹²⁷⁾ J. W. Westhaver, ebenda **37**, 897 [1933].

¹²⁸⁾ J. Motschauer, S. Roginski, A. Schechter u. P. Theodoroff, Act. physicochim. U.R.S.S. **4**, 757 [1936].

¹²⁹⁾ E. Warburg u. W. Rump, Z. Physik **40**, 557 [1928].

¹³⁰⁾ A. J. H. van der Wyk, J. Chim. physique **25**, 251 [1928].

¹³¹⁾ W. C. Schumb u. L. Goldmann, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **69**, 169 [1934].

¹³²⁾ W. Steiner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 807 [1930].

¹³³⁾ E. Tiede u. E. Hey, l. c.

¹³⁴⁾ Brit. Pat. 364023 [1932].

¹³⁵⁾ Gute Hoffnungshütte Oberhausen A.-G., Brit. Pat. 684969 [1930].

¹¹⁸⁾ P. W. Schenk u. H. Platz, Naturwiss. **24**, 651 [1936].

¹¹⁹⁾ P. W. Schenk u. H. Rehag, erscheint demnächst.

¹²⁰⁾ F. Fichter u. J. Müller, Helv. chim. Acta **1**, 297 [1918].

¹²¹⁾ Schmidlin u. Massini, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1162 [1910].

¹²²⁾ C. Hackspill, A. Stieber u. R. Hocart, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **193**, 776 [1932].

¹²³⁾ H. J. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4321 [1932].

¹²⁴⁾ A. Stock, H. Martini u. W. Sütterlin, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 396, 407 [1934].

¹²⁵⁾ R. Schwarz u. G. Pietsch, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 249 [1937].

erhalten. Weiterhin mag noch auf ein Patent der *Mathieson Alkali Works*¹³⁶⁾ hingewiesen werden, nach dem die Darstellung von H_2O_2 aus den Komponenten in der Entladung möglich sein soll. Bei erhöhter Temperatur soll es auch möglich sein, Hydrierungen von Öldämpfen zu leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, die sich als Motortreibstoffe eignen, durchzuführen, wie ein Patent der *C. & C. Developing*¹³⁷⁾ beschreibt. In diesem Zusammenhang sei auch auf einige Reaktionen zwischen CO_2 und H_2 hingewiesen. *R. W. Lunt*¹³⁸⁾ hat diese Gleichgewichtsreaktion, die zu CO und H_2O verläuft, die also das Wassergasgleichgewicht betrifft, näher untersucht. Er fand, daß das erreichte Gleichgewicht etwa dem des Wassergasgleichgewichts bei 800° bis 1200° entspricht. War in dem Gasgemisch weniger als 50% CO_2 in den Ausgangsstoffen, dann tritt nebenher noch Bildung von CH_4 ein. Formaldehyd konnte er nicht nachweisen, was in einem gewissen Gegensatz zu den oben beschriebenen Befunden steht. Die Bildung von Methan aus CO und H_2 haben *G. L. Wendt* u. *G. M. Evans*¹³⁹⁾ untersucht. Mit der gleichen Reaktion zwischen CO und H_2 , aber in einer kondensierten Entladung, befaßten sich auch *H. Lefèvre* u. *M. von Overbèke*¹⁴⁰⁾, die aber als Reaktionsprodukte Gemische von CO_2 , H_2O und Acetylen fanden. Offenbar ist bei diesen Versuchen das zuerst gebildete Methan im Sinne der oben beschriebenen Umsetzungen des Methans weiter zu Acetylen dehydriert worden.

Verschiedene Synthesen.

Eine weitere Anwendung elektrischer Entladungen zur Synthese bisher unbekannter Verbindungen bildet die von *P. W. Schenk*¹⁴¹⁾ durchgeführte Darstellung des Schwefelmonoxyds aus Schwefeldioxyd und Schwefeldampf. Der Mechanismus der Bildung des Schwefelmonoxyds ist dabei nicht ganz klar. Ob nämlich einfach eine Spaltung des SO_2 in SO und O erfolgt oder eine Umsetzung der Schwefelatome in der Entladung mit dem SO_2 , ist nicht sicher. Denkbar wären beide Reaktionen, denn man kann aus SO_2 auch ohne Schwefeldampfzusatz, wenn auch in sehr kleinen Mengen, SO erzeugen. Der Nachweis des gebildeten Schwefelmonoxyds ließ sich, da es sich um ein verhältnismäßig stabiles Gas handelt, durch Ausfrieren und Analyse durchführen, die ein Verhältnis von $\text{S}:\text{O}$ wie 1:1 ergab. Einmal kondensiert, läßt sich das Produkt nicht wieder verdampfen, sondern zerfällt nach $2\text{SO} = \text{S} + \text{SO}_2$. Der Nachweis der Verbindung im Gasraum läßt sich durch ihr äußerst empfindliches Bandenspektrum in Absorption durchführen, da die ersten Banden bei einem 1 m langen Absorptionsrohr bereits bei 10^{-3} mm Hg auftreten. Neuere Untersuchungen bestätigten den Befund, daß das Gas bereits bei 0,5 mm Druck stark zu S_2O_2 assoziiert ist. Bei genügend kleinem Druck ist das Gas verhältnismäßig stabil. Es hält sich immerhin 1–2 Tage im Gasraum. Bei Drucksteigerung zerfällt es rasch — offenbar wegen der starken Assoziation — in $\text{S} + \text{SO}_2$. Nachdem so die Eigenschaften dieser Verbindung bekanntgeworden waren, ließ es sich auch auf verschiedenen anderen Wegen ohne elektrische Entladungen gewinnen, worauf aber hier nicht eingegangen werden kann.

¹³⁶⁾ Mathieson Alkali Works, Can. Pat. 344104 [1935].

¹³⁷⁾ C. & C. Developing Co., Can. Pat. 272313 [1930].

¹³⁸⁾ R. W. Lunt, Proc. Roy. Soc., London Ser. A 108, 172 [1925].

¹³⁹⁾ G. L. Wendt u. G. M. Evans, J. Amer. chem. Soc. 50, 2616 [1934].

¹⁴⁰⁾ H. Lefèvre u. M. v. Overbèke, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198, 736 [1934].

¹⁴¹⁾ P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 211, 150 [1933]; H. Cordes u. P. W. Schenk, ebenda 214, 33 [1933]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 594 [1933]; Trans. Faraday Soc. 30, 31 [1934]; P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 113 [1933]; P. W. Schenk u. H. Triebel, ebenda 220, 305 [1936].

Als weiteres Beispiel einer präparativen Anwendung elektrischer Entladungen seien Versuche von *L. Hock*¹⁴²⁾ angeführt. Er leitete ein Gemisch von TiCl_4 und Stickstoff durch eine elektrodenlose Entladung und erhielt eine bisher unbekannte Verbindung der Zusammensetzung $\text{TiNCl} \cdot \text{TiCl}_4$, die wohl *R. J. Strutt*¹⁴³⁾ bereits in Händen gehabt hat, und aus $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2$ entstand ein Gemisch von TiOCl_2 und $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. *Hock* benutzte in diesem Falle den Ozonisorator bei vermindertem Druck. Schließlich konnte mit Hilfe elektrischer Entladungen in CS_2 auch Kohlensulfid C_3S_2 dargestellt werden, wie *Misao Emi*¹⁴⁴⁾ zeigte. Es entstand zunächst ein explosiver Körper, der beim Erwärmen detonierte. Schließlich ließ sich C_3S_2 und ein anderer Körper, der offenbar polymeres CS war, nachweisen.

Versuche zur Darstellung von Edelgasverbindungen.

Dieser Bericht über die Einwirkung elektrischer Entladungen auf chemische Systeme wäre unvollständig, wenn nicht wenigstens auf eine Reihe von Untersuchungen eingegangen würde, deren Ergebnisse zwar negativ waren, die aber nichtsdestoweniger systematisch eine beträchtliche Bedeutung besitzen, und zwar insofern, als sie die aus den ersten Befunden und später aus dem Atombau abgeleiteten Anschauungen über die Nullwertigkeit der Edelgase und die große Stabilität ihrer Elektronenkonfiguration auf beste bestätigen. Schon bald nach der Entdeckung der Edelgase setzten nämlich Versuche ein, diese Gase mit irgendwelchen anderen Elementen in Verbindung zu bringen. Die Untersuchungen wurden dadurch erschwert, und eine Reihe von Forschern ist durch diese Erscheinung zu irrtümlichen Schlüssen verleitet worden, daß Edelgase unter gewissen Bedingungen in einer Entladung aufgezehrt werden. Diese Aufzehrung kommt, wie *Alterthum*, *Lompe* u. *Seeliger*¹⁴⁵⁾ zeigten, wahrscheinlich so zustande, daß die Ionen des Edelgases gleichsam in die Elektroden hineingeschossen werden und dort steckenbleiben. Jedenfalls ist sicher, daß alle Angaben über derartige Edelgasverbindungen auf Irrtümern beruhen und daß auch die schwersten Edelgase wie Krypton¹⁴⁶⁾ und Xenon¹⁴⁷⁾ selbst mit den reaktionsfähigsten Elementen, wie Sauerstoff und Fluor, in einer Entladung keine Verbindungen einer Verbindungsbildung zeigen. Diese Betrachtungen beziehen sich natürlich nicht auf gewisse andere Verbindungsbetätigung der Edelgase, wie Bildung von Hydraten usw.

Zusammenfassung und Schluß.

Im voranstehenden glaubt der Verfasser gezeigt zu haben, daß elektrische Entladungen unter gewissen Umständen als neues präparatives Hilfsmittel in der Chemie herangezogen werden können. So groß die Erfolge in wissenschaftlicher Hinsicht bisher gewesen sind, so gering sind allerdings vorerst noch die Möglichkeiten einer technischen Ausnutzung. Die Ursachen hierfür anzugeben, ist nicht leicht. Bei den Entladungen bei hohem Druck liegen sie einmal sicherlich in der Schwierigkeit, erhebliche Energiemengen zur Anwendung zu bringen, zweitens in der schon geschilderten Eigentümlichkeit dieser Art von Umsetzungen, daß stets mehrere Reaktionen nebeneinander laufen. Scheidet diese letztere Möglichkeit aus, wie im Falle der Ozonbildung, so ist die Energie-

¹⁴²⁾ L. Hock u. W. Knauff, Z. anorg. allg. Chem. 228, 193, 200 [1936].

¹⁴³⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 88, 539 [1913].

¹⁴⁴⁾ Misao Emi, Bull. chem. Soc. Japan 9, 442 [1935].

¹⁴⁵⁾ Alterthum, A. Lompe u. R. Seeliger, Z. techn. Physik 17, 407 [1936]; Physik. Z. 37, 833 [1936].

¹⁴⁶⁾ O. Ruff u. W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 218, 206 [1933].

¹⁴⁷⁾ D. M. Joshi u. A. L. Kaye, J. Amer. chem. Soc. 55, 3890 [1933]; K. H. Geib u. P. Harteck, l. c., sowie unveröffentlichte Versuche des Verfassers.

ausbeute allerdings so, daß an technische Ausnutzung durchaus gedacht werden kann. Anders liegt der Fall bei den Glimmentladungen. Hier steht einer technischen Ausnutzung der Reaktionen die Notwendigkeit entgegen, ganz gewaltige Gasvolumina wegen der kleinen Drucke durch die Apparatur zu bewältigen, sowie die in den meisten Fällen eintretende Notwendigkeit, die Reaktionsprodukte auszufrieren. Diese experimentellen Schwierigkeiten sind jedoch beide nicht unüberwindliche Hindernisse. Schwieriger liegt die Frage der Energieausbeute. Grundsätzlich

sollte sie bei den elektrischen Entladungen wesentlich günstiger sein als bei anderen Prozessen, da die Energie restlos der Reaktion zugute kommt, und die Verluste durch Wärmestrahlung usw. wesentlich geringer sind als in allen anderen Prozessen. Es erscheint ziemlich sicher, wenn erst einmal unsere Kenntnisse über das Geschehen in der elektrischen Entladung durch systematische Versuche vertieft worden sind und wenn andererseits genügend Material in präparativer Hinsicht gesammelt worden ist, daß dann auch technische Erfolge nicht ausbleiben werden. [A. 63.]

Anorganische Chromatographie (I. Mitteilung)

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB und KURT JOCKERS

Aus dem Chem. Laboratorium

der Bayer. Akademie

der Wissenschaften in München

Eingeg. 7. Mai 1937

Inhalt: Einleitung. — Versuchsmethodik. — Versuchsergebnisse. A. Mischungen einfacher Salze in wäßriger Lösung; Anionen-Unabhängigkeit; Einzelbeobachtungen und Störungen. B. Komplexlösungen. C. Beispiele für mehrfache Trennungen. D. Beobachtungen über die Natur des Adsorptionsvorganges. E. Quantitatives. F. Präparatives. — Schluß.

Einleitung.

Die Chromatographie, d. h. das Verfahren der Stofftrennung durch Adsorption beim Durchsatz von Lösungen durch ein Adsorptionsmittel, hat eine eigenartige geschichtliche Entwicklung genommen. Nachdem der geniale russische Botaniker Tswett die Methode geschaffen und mit Erfolg auf Pflanzenextrakte angewandt hatte, schlummerte sie 25 Jahre im Schoße der Literatur. Erst als die Biochemie, gedrängt durch ihre neuzeitlichen Probleme, Methoden zur zuverlässigen Trennung kleiner Mengen ähnlicher Stoffe benötigte, feierte die Chromatographie zuerst im Heidelberger Laboratorium und dann allenthalben eine schnelle und glanzvolle Auferstehung¹⁾.

Aber wieder ging es eigenartig zu. Während 5 Jahren intensiver chromatographischer Arbeit blieb die Methode vollständig auf organische Stoffe beschränkt, und sogar der Übergang zur Adsorption aus wäßriger Lösung statt aus organischen Lösungsmitteln wurde als Fortschritt gefeiert²⁾. Die jedem Chemiker als analytisches Ur- und Schulproblem bekannte Frage der Trennung anorganischer Ionen aber blieb von der Entwicklung auf dem organischen Nachbargelände ganz unberührt.

Nur einmal wurde rein theoretisch der Vorschlag gemacht³⁾, die seltenen Erden chromatographisch zu trennen. Die Inangriffnahme unserer auf breiterer Basis stehenden Untersuchungen war hiervon unbeeinflusst; auch glauben wir nach unseren jetzigen Erfahrungen, daß gerade auf dem Gebiet der seltenen Erden die Chromatographie nur als Hilfsmethode anwendbar sein dürfte. Eine andere Beschreibung eines anorganischen Chromatogramms kann man vielleicht, worauf uns Herr Winterstein freundlichst aufmerksam machte, in der Angabe von Breddin⁴⁾ erblicken, wonach zu Torf beigemengte Metallhydroxyde durch Salzsäure fraktioniert eluiert werden, „etwa vergleichbar mit der Skala eines Spektrums“. In einer gewissen Beziehung zur Chromatographie stehen, wie wir sehen werden, auch die Permutite⁵⁾.

Wir verdanken es aber nicht den erwähnten Vorarbeiten, sondern vielmehr der engen und fruchtbaren

Beziehung, die im Münchener Laboratorium die verschiedenen Teilgebiete der Chemie verbindet, daß wir uns die Aufgabe stellten, die Anwendbarkeit der chromatographischen Methode in der anorganischen Analyse eingehend zu untersuchen.

Versuchsmethodik.

Als Chromatographieröhren wurden i. allg. die von G. Hesse¹⁾ beschriebenen Mikrorohre mit einem inneren Durchmesser von 4—7 mm benutzt. Vorteilhaft weitet man die Röhren am oberen Ende etwas aus. Andere Typen sind jedoch ebensogut verwendbar.

Einfüllen des Adsorptionsmittels.

Am besten hat sich eine feine, sandige Struktur bewährt. Das Adsorptionsmittel wird in das Rohr als dicke Suspension eingefüllt, die man auf etwa 70—80° erwärmt hat, um sie luftfrei zu machen. Durch abwechselndes scharfes Saugen und Klopfen erreicht man eine möglichst dichte Füllung; über dem Adsorptionsmittel muß stets Flüssigkeit vorhanden sein.

Die Länge der Säule richtet sich nach der zu adsorbierenden Stoffmenge. Wird z. B. eine $\frac{1}{1}$ -Lösung verwendet, dann muß, um eine gute Trennung zu ermöglichen, bei Verwendung von Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel die ursprüngliche Zone ungefähr auf das Siebenfache ihrer ursprünglichen Länge ausgewaschen werden können.

Einfüllen der Analysenlösung.

Beim Eingießen der Flüssigkeit muß ein etwaiges Aufwirbeln des Adsorptionsmittels vermieden werden. Das Einlaufen selbst erfolgt am besten ohne zu saugen. Die verwendete Flüssigkeit darf nicht zu sauer sein, da sich sonst in der Säule eine störende Blasenbildung bemerkbar macht.

Waschen.

Bei organischen Stoffen folgt jetzt das Entwickeln; im Gegensatz dazu sprechen wir hier nur dann von „Entwickeln“, wenn es sich um das Sichtbarmachen der Zonen mit geeigneten Entwicklern handelt. Dieser Entwicklung geht das „Waschen“ der Säule voraus. Als Waschflüssigkeit wird das Lösungsmittel verwendet, im einfachen Fall z. B. Wasser. Das Waschen erfolgt so lange, bis die Zonen nicht mehr wesentlich wachsen. Bei Verwendung des Merckschen Aluminiumoxydes puriss. Brockmann und $\frac{1}{1}$ -Lösungen braucht man ungefähr die 10fache Menge an Waschflüssigkeit, bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ -Lösungen genügt die 3- bis 4fache Menge. Im Gegensatz zur organischen Chromatographie entstehen hier zwischen den einzelnen Zonen niemals weiße, d. h. adsorptionsfreie Zonen.

¹⁾ Vgl. G. Hesse, diese Ztschr. 49, 315 [1936] sowie L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky: Die chromatograph. Adsorptionsanalyse. Wien 1937.

²⁾ W. Koschura, Chemiker-Ztg. 61, 185 [1937].

³⁾ E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 210 [1936].

⁴⁾ Pharmaz. Ztg. 79, 148 [1934].

⁵⁾ S. z. B. W. Noll, in „Chemie der Erde“ VI, 552; Jena 1931.