

Zur Darstellung der Grignard-Lösungen habe ich stets Magnesiumband verwendet. Dasselbe wurde kurz vorher mit Sandpapier blank gerieben und in kleine Teile zerschnitten. Dieses so vom Oxyd befreite Magnesium geht vollständig in Lösung.

Brüssel, am 29. Juli 1916.

210. Franz Skaupy: Chemische Reaktionen bei elektrischen Entladungen in einer Edelgas-Hilfsatmosphäre. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 22. Juli 1916.)

Vor kurzem habe ich Experimente beschrieben,¹⁾ welche zeigten, daß bei Durchgang von Gleichstrom durch Gasgemische auch dann, wenn die Komponenten gegen einander indifferent sind, Entmischungen eintreten, und daß die Größe der Ionisierungsspannung der Komponenten für die Entmischung maßgebend ist. Schickt man nun Gleichstrom durch dampfförmige oder gasförmige chemische Verbindungen, welche bekanntlich immer und unter dem Einfluß der Entladung sogar meist erheblich dissoziiert sind, so muß, da die Ionisierungsspannungen der Komponenten der Verbindung im allgemeinen von einander verschieden sein werden, vor allem eine Entmischung des dissoziierten Teiles eintreten, welche dann eine Verschiebung des Gleichgewichtes und dadurch eine weitere Dissoziation der in der Mitte der Entladungsbahn vorhandenen Verbindung bewirkt. Ist Gelegenheit vorhanden, daß an den Enden der Strombahn die Komponenten abgeschieden bzw. abgeführt werden, so kann auf diese Weise eine vollständige Zerlegung der Verbindung durchgeführt werden. Zur Aufrechterhaltung der für diesen Prozeß nötigen elektrischen Entladung sind im allgemeinen hohe Spannungen erforderlich. Man gelangt jedoch zu niedrigen Spannungen und hohen Strömen, wenn man als Träger der Entladung stark verdünnte Edelgase verwendet. Diese gewähren den weiteren Vorteil, daß sie auf die Elektrodenmaterialien chemisch nicht einwirken und man überdies die reagierenden Bestandteile von den Elektroden fernhalten kann, wenn durch Anordnung von Kondensations- oder Absorptionsvorrichtungen in der Nähe der Elektroden dafür gesorgt ist, daß an der Elektrode das Edelgas allein die Stromleitung unterhält, während

¹⁾ Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1916, 230.

in dem mittleren Teil des Rohres sich die reagierenden Substanzen befinden. Ein Fall dieser Art ist die Zerlegung leicht flüchtiger Metallhalogenverbindungen, wie z. B. Aluminiumchlorid. Führt man dessen Dampf in geringer Konzentration in der Mitte des Entladungsrohres zu, während die Entladung durch das Edelgas aufrecht erhalten wird, so wandert das Aluminiummetall infolge seiner niedrigen Ionisierungsspannung zur Kathode und kann vor derselben z. B. in einer Erweiterung des Entladungsrohres abgeschieden werden, wenn gleichzeitig das Halogen an der Anode oder vor der Anode chemisch gebunden wird.

Eine weitere Anwendung der Edelgas-Hilfsatmosphäre ist bei solchen Reaktionen möglich, bei welchen zwar keine Entmischung der Bestandteile eintritt, sondern unter dem Einfluß des Stromes, der in diesem Falle auch Wechselstrom sein kann, irgend eine beliebige Reaktion in dem zugeführten Dampf sich abspielt. Leitet man z. B. gasförmigen Kohlenwasserstoff in der Mitte der Entladungsbahn in das stromdurchflossene Edelgas ein, so tritt Polymerisation ein und die viel höher flüchtigen Reaktionsprodukte scheiden sich an den kälteren Stellen des Rohres ab. Es findet in diesem Falle infolge der niedrigen Temperatur des Entladungsraumes keine Verkohlung statt, wie dies z. B. bei Lichtbögen an den glühenden Elektroden oder in dem hochtemperierten Bogen selbst einzutreten pflegt. Die abgeschiedenen Produkte sind durchscheinend, meist gelblich-braun und stellen höhere Kohlenwasserstoffe vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umwandlung ist eine ziemlich große, und es ist wohl möglich, auf diese Weise technisch zu hochmolekularen Verbindungen zu gelangen. Natürlich können auch Gemische von Gasen und Dämpfen in die Entladungsbahn eingeführt werden, welche mit einander reagieren. Gemische von kohlenstoffhaltigen Gasen oder Dämpfen und freiem Stickstoff liefern so organische Stickstoffverbindungen, und es erscheint nicht ausgeschlossen, auf diese Weise eine technische Lösung des Stickstoffproblems durchzuführen.

Die verschiedenen Edelgase eignen sich in verschiedenem Grade. Je höher das Spannungsgefälle, desto leichter geht die Reaktion vor sich, daher in Helium am schnellsten, womit nicht gesagt ist, daß Helium immer das geeignetste Hilfsgas darstellt. Für Argon spricht seine Billigkeit und die Möglichkeit der Verwendung niedriger Entladungsspannungen auch bei höherem Druck.
