

eigenschaften unterscheiden. Die Verschiedenheiten des Gewichts des Kerns kommen bei Löslichkeit, Diffusion im Dampfzustand auch vermutlich bei der spezifischen Wärme u. a. zum Ausdruck. Die Erscheinung der Radioaktivität beruht darauf, daß der Atomkern instabil ist. Die chemischen Eigenschaften sind aber von der Masse unabhängig, sie beruhen ebenso wie das Spektrum auf den Elektroneneigenschaften der Atome.

Chemische Eigenschaften der Radioelemente^{23).}

Nach dem merkwürdigen Funde der Isotopie, der Eigentümlichkeit also, daß mehrere im Atomgewicht verschiedene Elemente identische chemische Eigenschaften haben können und sich voneinander nicht trennen lassen, war es klar, daß die chemischen Eigenschaften der mehr als dreißig Radioelementen auf die von etwa 10 Elementen zurückkommen. Nun sind von den Radioelementen nur wenige einwandfrei untersuchbar, die nämlich, welche man in solcher Menge rein beschaffen kann, daß ihre chemischen Eigenschaften getrennt von den Beimengungen erkennbar sind. In den Fällen wo das möglich ist, hat es sich gezeigt, daß die chemischen und elektrochemischen Reaktionen wirklich in allen Fällen mit den Isotopen identisch sind. Weiter fand man, daß bei chemisch neuen Radioelementen die Eigenschaften, soweit sie bisher untersucht werden konnten, wirklich dem Platz entsprechen, den das Radioelement im periodischen System einnimmt. Abnormitäten können bei stark radioaktiven Elementen freilich eintreten, aber der chemische Grundcharakter des Elements wird dadurch nicht berührt. Ein solches Beispiel haben wir beim Radium. In allen seinen Reaktionen verhält es sich so, wie es seine Stellung im periodischen System erfordert, als höheres Homologes des Bariums, also als Erdmetall. Aber sein Bromid und Jodid sind im Gegensatz zu denen der Erdmetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig. Diese Unbeständigkeit ist aber keineswegs durch eine größere chemische Zersetzungslöslichkeit der Salze bedingt, sie wird durch die Strahlung verursacht, die die zerfallenden Atome des Radiums aussenden. Da die zerfallenen Radiumatome chemisch vom Radium verschieden sind, so kommen sie bei einer Beurteilung der Eigenschaften des Radiums nicht mehr in Betracht. Für die beständigen Atome röhrt die Strahlung gerade so gut von einem fremden Körper her, als ob sie durch Röntgen- oder andere Strahlen von außen her belichtet würden. Bei Elementen, deren Eigenschaften sich aus dem periodischen System viel weniger sicher voraussagen lassen, und die eine hohe Aktivität zeigen, wie z. B. Polonium, werden sich freilich die chemischen Eigenschaften sehr schwer feststellen lassen, selbst wenn genügend große Mengen zur Verfügung stehen.

Wenn nun ein Radioelement allein oder mit Isotopen in nicht wägbarer Menge in einer Lösung vorhanden ist, so kann man vermöge seiner Strahlung doch erkennen, ob es den üblichen Veränderungen unterliegt. Man hat hier schon eine Reihe von Erfahrungen gemacht²⁴⁾, die kurz wiedergegeben seien. Liegen die Radioelemente fest vor, so ist es oft zweckmäßig, sie zu verflüchtigen. Dabei fand man z. B. Unterschiede in der Flüchtigkeit von Ra A, Ra B und Ra C je nach dem Gas, in dem man die Erhitzung vornahm. In einer Wasserstoffatmosphäre verflüchtigen sich diese Elemente leichter als in Sauerstoff²⁵⁾. Vermutlich destilliert im Wasserstoff das Metall, im Sauerstoff das schwerer flüchtige Oxyd. Als man Polonium verflüchtigte²⁶⁾, fand man, daß es sich leichter auf Platin und Palladium als auf Gold niederschlägt. Dafür wird es aber auch schwerer von Platin als von Gold durch Säuren heruntergelöst. Analog war es bei Ra A, Ra B, und Ra C.

Eine sehr bequeme Abscheidung radioaktiver Elemente aus Lösungen hat man in der elektrolytischen Fällung, vorausgesetzt, daß andere Beimengungen nicht stören.

²³⁾ S. F. Paneth, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 11, 451 [1914].

²⁴⁾ Ibid. S. 457.

²⁵⁾ Phil. Mag. 24, 134.

²⁶⁾ v. Hevesy und F. Paneth, Wiener Monatshefte 34, 1605 [1913].

von Hevesy²⁷⁾ fand bei systematischen Untersuchungen Änderungen im Verhältnis nicht isotoper Radioelemente mit dem Potential und fand Anzeichen dafür, daß die Nernstsche Formel:

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C},$$

die die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Konzentration in einer Lösung ausdrückt, bis zu sehr großen Verdünnungen gültig ist. Bei stetiger Änderung des Elektrodenpotentials konstatierten Paneth und von Hevesy²⁸⁾ eine sprunghafte Zunahme in den abgeschiedenen Mengen der Radioelemente. Die dem Knickpunkt der Kurve entsprechende Zersetzungsspannung stimmt gut mit den Werten überein, die man aus den Zersetzungsspannungen normaler Lösungen nach der Nernstschen Formel für die Zersetzungsspannung der Radiolösungen berechnet. Bei Polonium bewährten sich diese Untersuchungen besonders und die beiden Forscher fanden hier sowohl einen kathotischen wie einen anodischen Sprung. Letzterer mußte von der Bildung eines Superoxyds herühren, ersterer lag dem Potential des Silbers sehr nahe.

Dann hat man bei Lösungen mit so geringen Mengen von Radioelementen kolloidchemische Erfahrungen machen und Gesetzmäßigkeiten dabei ableiten können. Wenn man das aus Pechblende gewonnene Blei, das noch Ra D, Ra E, Ra F enthält, in Lösung dialysiert, so kommt es auf die Reaktion der Lösung an, welche Elemente durch die Membran gehen. In saurer Lösung diffundieren sie alle. In neutraler Lösung bleiben Ra E und Ra F zurück, während Pb und Ra D durch die Membran gehen. In ammoniakalischer Lösung bleibt auch das Pb zurück. Wie Blei verhält sich im letzteren Fall auch das isotope Th B⁸⁰.

(Fortsetzung folgt.)

Verhalten von Halbwattlampen gegenüber Gasfüllungen aus Stickstoff, dem kleine Mengen Methan oder Kohlenoxyd beigegeben sind.

Von L. HAMBURGER.

(Eingeg. 22./2. 1915.)

Bei der Wahl einer Gasfüllung für Halbwattlampen¹⁾, wird man sich in der Hauptsache von zwei Bedingungen leiten lassen müssen: 1. Das Gas darf das glühende feste Wolframmetall nicht angreifen. — 2. Das Wärmeleitungsvermögen des Gases darf nicht abnormal groß sein. Diese beiden Bedingungen entsprechen die von der Glühlampenindustrie angewendeten Gase Stickstoff und Argon.

Von Irving Langmuir²⁾, dem Erfinder der Halbwattlampe, ist bereits über das Verhalten verschiedener Gase (darunter auch Kohlenmonoxyd und Methan) gegenüber zum Glühen gebrachtem Wolfram kurz berichtet worden. Nun können die in der Industrie gebrauchten Gase im allgemeinen keinen Anspruch auf chemische Reinheit machen, und es stellte sich heraus, daß besonders bei einigen Herstellungsmethoden von Stickstoff und Argon in der Technik Fälle vorkommen konnten, bei welchen Kohlenoxyd und Methan (und andere Kohlenwasserstoffe) als Verunreinigungen entstanden. Dadurch machte sich der Wunsch fühlbar, zu erforschen, in welchem Maße diese Gase, wenn sie in kleinen Mengen neben Stickstoff auftreten, eine schädliche Wirkung ausüben. Diese Arbeit hat daher zum Zweck: 1. die Feststellung des Gehaltes an Methan oder Kohlenoxyd, den die indifferente Gasfüllung haben darf, ohne daß die Lampen unverwendbar werden, 2. die Untersuchung der Erscheinungen, welche eine Folge der Verunreinigung der Gasfüllung mit CH₄ oder CO sind.

²⁷⁾ Z. f. Elektrochem. 18, 546 [1912].

²⁸⁾ Physikal. Z. 15, 797 [1914], Ber. 47, 2784.

²⁹⁾ Dergl. F. Paneth, Wiener Akademieber. Abt. II [1913], 1079, 1637 [1914], 2349.

³⁰⁾ Z. f. Kolloide 14, 229 [1914].

¹⁾ Vgl. auch L. Hamburger und H. Filippo Jzn., Angew. Chem. 28, I, 75 [1915].

²⁾ Trans. Amer. Inst. Electr. Engin. 1913, 1905.

A. Füllungen mit Stickstoff, dem kleinen Mengen Methan beigegeben sind.

Über das Gleichgewicht $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$ sind nach den Untersuchungen von Bone und Jerdan³⁾ genauere Messungen von Mayer und Altmaier⁴⁾ vorgenommen, deren experimentelle Resultate in großen Zügen mit Hilfe des Wärmethorems von Nernst durch Berechnung bestätigt werden⁵⁾. Methan war dann bei einer Temperatur von $\pm 1200^\circ$ praktisch vollständig dissoziiert (vgl. auch Pollitzer⁶⁾).

Im vorliegenden Falle, wo das Methan durch einen Überschuß an Stickstoff verdünnt ist, müssen wir selbst eine vollständige Entbindung bei einer noch niedrigeren Temperatur annehmen, da die Dissoziation unter Volumenvergrößerung verläuft. (Prinzip des beweglichen Gleichgewichts, Van't Hoff - Le Chatelier.) Wir müssen also erwarten, daß das beigemischte Methan, welches mit der glühenden Wolframspirale der Halbwattlampe in Berührung kommt, dissoziieren muß, so daß dann die Frage entsteht, welche Rolle der nunmehr freierwerdende Kohlenstoff spielen wird.

Bereits Langmuir (l. c.) hat darauf hingewiesen, daß Wolframdraht den Kohlenstoff aufnimmt, wobei gleichzeitig der elektrische Widerstand des Metalls zunimmt. Dies läßt darauf schließen, daß der freierwerdende Kohlenstoff sich nicht als solcher auf dem Metalldraht festsetzt, sondern daß zwischen dem Kohlenstoff und dem Wolfram eine Reaktion stattfindet. Dieses nun wurde ungefähr gleichzeitig auf einem anderen Wege von Hilpert und Orstein⁷⁾ konstatiert, welche sogar von der Reaktion zwischen Wolfram und Methan Gebrauch machten, um auf einfache Weise Wolframcarbid herzustellen.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß beim Hinzufügen vom Methan zur Stickstofffüllung einer Halbwattlampe das Methan durch die glühende Wolframspirale entbunden wird, und der Kohlenstoff (wenigstens ein Teil desselben) sich mit dem Wolframmetall verbindet. Es drängen sich uns dann zuerst folgende Fragen auf: a) Werden alle Teile der Wolframspirale in gleicher Weise angegriffen? b) Welche Veränderungen in bezug auf Eigenschaften des glühenden Materials stellen sich ein? c) Welcher Prozentsatz Methan im Stickstoff übt noch bestimmt eine schädliche Wirkung aus? d) Beeinflussen auch der anwesende Stickstoff und der bei der Entbindung des Methans freierwerdende Wasserstoff den entstandenen Kohlenstoff chemisch?

a) Gehen wir bei der Beantwortung der Frage etwas näher auf die Konstruktion der Halbwattlampen ein, und betrachten wir mehr im einzelnen den Glühkörper. Außer durch den Stromzuleitungs- und den Stromableitungsdräht wird die Wolframspirale an mehreren Stellen unterstützt; man gebraucht dafür Wolframhalter Q (Fig. 1), welche mit ihrem oberen Ende in Glas eingeschmolzen sind, während das umgebogene Unterende den Glühkörper umfaßt. Es ist begreiflich, daß die Stellen, an denen die Leuchtspirale diese Halter berührt, stark abgekühlt werden, um so mehr, da der Halter dem elektrischen Strom auch noch die Gelegenheit gibt, einen kürzeren Weg als den der Spirale zu wählen. Unter allen Umständen wird also ein Stückchen der Spirale eine geringere Temperatur besitzen, wodurch ein verhältnismäßig großer Teil des Wolframdrahtes mit Bezug auf nutzbaren Lichteffekt anderen Stellen des Glühkörpers nachsteht. Dies ist der Grund, weshalb man oft die spiralförmige Konstruktion des Wolframdrahtes durch gerade Stückchen (an den Berührungsstellen der Halter und Stromzufuhrdrähte) unterbricht⁸⁾.

Unter dem Einfluß ihres eigenen Gewichts und der hohen Temperatur, welcher die Spirale unterworfen ist, wird letztere auf die Dauer ausgerekkt, wodurch Temperatur und Lichtstärke stark beeinflußt werden. Diesem Übelstand,

der sich vornehmlich bei den größeren Einheiten bemerkbar macht, kann man begegnen, indem man die Spirale nicht horizontal von Halter zu Halter aufhängt, sondern sie in der Form einer Girlande anordnet. Hierbei kann es leicht vorkommen, daß an den stark gekrümmten Stellen die aneinander grenzenden Spiralwindungen sich berühren, so daß man manchmal auch hier rechte Zwischenstückchen anbringt⁹⁾.

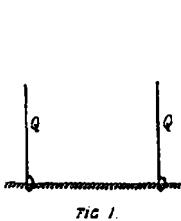


FIG. 1.

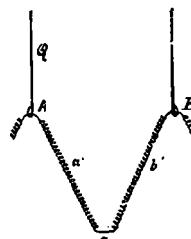


FIG. 2.

Schematisch dargestellt sieht man in Fig. 2 ein Beispiel einer solchen Aufhängungsart eines Teiles der Spirale. Bringt man den Wolframkörper in reinem Stickstoff zum Glühen, dann werden A, B ... die Stellen der niedrigsten Temperatur angeben für die Leuchtspirale. Aber auch die Temperatur der unteren Enden a, ... wird niedriger sein als die der Stellen a', b' ..., wozu die abkühlende Wirkung des umgebenden Gases beiträgt, welches nach oben steigend zuerst bei a die glühende Spirale erreicht und so dieses untere Ende am stärksten abkühlt.

Enthält die Gasfüllung nun ein wenig Methan, und hat infolge der Anwesenheit des letzteren Kohlenaufnahme durch das glühende Wolfram stattgefunden, dann wird die darauf folgende Entfernung der einmal aufgenommenen Kohle infolge der hohen Temperatur sich besonders an den Stellen a', b' ... bemerkbar machen. Es zeigt sich nämlich, daß auf die Dauer der Kohlenstoff aus dem Draht wegdestilliert wird¹⁰⁾. Dies möge auch folgendermaßen illustriert werden: Verfertigt man Wolframdrähte mit einem Kohlenstoffkern auf die von Alexander Lodyguine — dem Erfinder der Wolframglühlampe¹¹⁾ — angegebene Weise, und bringt man diese in einem Vakuum auf 2000—2300° zum Glühen, dann wird der Kohlenstoff, welcher sich als schwarzer Niederschlag auf der Wand des Vakuumgefäßes absetzt, ausgeschieden.

Bei der in hoher Temperatur glühenden Spirale der Halbwattlampe wird also der Kohlenstoff ausgetrieben werden; sogar die Temperatur der Stellen A, B ... und a ... ist hierfür genügend hoch, aber da die Verunreinigung des Wolfрамs zuerst an den Stellen von höchster Temperatur entfernt sein wird, muß man an den kälteren Stellen die größte Carbidanhäufung erwarten; dort wird sich ja der Gehalt an Kohlenstoff am längsten halten.

b) Welche Veränderungen kommen in den Eigenschaften des glühenden Materials zustande? Durch die Kohlenstoffaufnahme nimmt der Widerstand des Materials zu; es wird gleichzeitig spröde, und auch der Schmelzpunkt wird bis zu einer gewissen Grenze herabgesetzt¹²⁾. Wir sahen, daß an den Stellen A, B ..., a ... ein hoher Carbidgehalt vorhanden war; dort muß also ein hoher spezifischer Widerstand herrschen. Unterwirft man dann auch eine derartige Spirale¹³⁾ einem gewissen Potentialunterschied — um die Erscheinung bequemer zu sehen, wird die Spannung so gewählt, daß die Spirale gerade zu einem schwachen Glühen kommt, — dann wird anfänglich ein viel stärkerer Strom hindurchgehen als später, weil der Widerstand des Materials erst bei hoher Temperatur einen beträchtlichen Wert an-

³⁾ Chem. News 73, 151 [1896]; J. Chem. Soc. 71, 41 [1897].

⁴⁾ Ber. 40, 2134 [1907].

⁵⁾ v. Wartenberg, Z. physik. Chem. 61, 370; 63, 269.

⁶⁾ Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstischen Wärmethorem, Stuttgart 1912, 106.

⁷⁾ Ber. 46, 1669 [1913].

⁸⁾ D. R. P.-Anm. A. 24 673, Kl. 21, Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

⁹⁾ D. R. P.-Anm. A. 24 673, Kl. 21, Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

¹⁰⁾ Vielleicht greift auch der Stickstoff der Gasfüllung das in dem Wolfram vorhandene Carbid direkt an, indessen wollen wir der Einfachheit halber diesen Fall außer Betracht lassen.

¹¹⁾ U. S. A. Patent Nr. 575 002, 1897, angemeldet 1892.

¹²⁾ Vgl. auch Ruff und Wunsch, Z. anorg. Chem. 85, 292 [1914].

¹³⁾ Gemeint ist also eine Spirale, welche zuerst einige Zeit bei hoher Temperatur in einer Umgebung von N mit ein wenig CH_4 geglüht hat, und welche man danach auf Zimmertemperatur abgekühlt hat.

nimmt. Die Erwärmung des glühenden Körpers wird am schnellsten dort stattfinden, wo der größte spezifische Widerstand herrscht. Die unter normalen Verhältnissen kältesten Stellen werden also jetzt gerade zuerst zum Glühen kommen. Aus begreiflichen Gründen bilden sie auch die Stellen, wo die Spirale bei Erschütterungen bricht, oder das Material bei plötzlicher Einschaltung der Lampe auf volle Spannung durchschmilzt, infolge des damit verbundenen großen Stromstoßes¹⁴⁾. Behandelt man solche Spiralen bei hoher Temperatur mit Chlor, dann verflüchtigt sich das Wolfram als Chlorid, und es zeigt sich auch dann, daß die Stellen A, B ... und a, ... am kohlenstoffhaltigsten sind¹⁵⁾.

c) Zur Beantwortung der Frage, welcher Prozentsatz Methan die Lampe noch merkbar schädlich beeinflußt, wurde mit Hilfe des elektrischen Leistungsvermögens das Verhalten des Glühkörpers gegenüber Stickstoff-Methanmischungen mit verschiedenem Methangehalt geprüft. Wir sind dabei von Methan ausgegangen, welches aus Natronkalk und wasserfreiem Natriumacetat hergestellt war. Das Gas wurde durch eine Permanganatlösung, eine Lösung von alkalischem Pyrogallol und durch starke Schwefelsäure geleitet, worauf es zur letzten Reinigung durch eine in flüssige Luft getauchte Röhre strömte (unter verminderter Druck, um Kondensation des Methans zu vermeiden).

Bei der Füllung wurde zuerst das Methan in die vorher gänzlich evakuierte Lampe geleitet und der Druck gemessen. Dann wurde Stickstoff hinzugefügt und den Gasen reichlich Zeit zur Vermischung gelassen. Als Wert des Enddruckes des Gases in der Lampe wurde stets dieselbe gewählt (54 cm Hg-Druck bei 0°), so daß auch das Volumen der Gasfüllung stets dasselbe war (630 ccm bei 0° u. 760 mm Hg). — Anfangs wurden Wolframspiralen mit einem Totalgewicht von ca. 0,25 g verwendet.

Schon vorläufige Versuche zeigten, daß Stickstofffüllungen, welche 0,5—10% Methan enthielten, für die Lampe absolut verderblich waren. Freilich würde die Menge Wasserstoff, welche bei der Dissoziation solcher Mengen Methan frei wird, schon die Ökonomie der Lampe enorm beeinflussen¹⁶⁾.

Aber auch geringe Mengen Methan waren noch bestimmt schädlich. Spiralen, welche in Stickstoff mit 0,27%, ja selbst mit nur 0,14% Methan einige Zeit geglüht hatten, schmolzen an den oben erwähnten Stellen durch, wenn die Lampe, nachdem sie einige Zeit nicht gebrannt hatte, plötzlich auf die volle Betriebsspannung eingeschaltet wurde. Wiewohl letzteres nicht mehr der Fall war bei Füllungen mit 0,09% CH₄, so hatte doch auch hier die mechanische Stärke der Spirale sehr gelitten, und die Lampe war dadurch für den Gebrauch weniger geeignet.

Betrachten wir nun einmal die Aufnahme des Kohlenstoffs durch das Wolfram von einem anderen Standpunkte. Ruff und Wunsch (l. c.) haben das Bestehen eines Triwolframcarbids wahrscheinlich gemacht. Gebraucht man nun eine Wolframspirale, welche 250 mg wiegt, und läßt diese in einer Gasmischung (Vol. 630 ccm bei 0° u. 760 mm), welche 0,1 Vol.-% Methan enthält, glühen, dann wird, wie wir einmal annehmen wollen, sämtliches im Gas vorhandene Methan (0,630 ccm bei 0° u. 760 mm, entsprechend 0,34 mg C) dabei zerlegt, und der dabei frei werdende Kohlenstoff ganz von dem Glühkörper in Form von W₃C aufgenommen. Man kann berechnen, daß die Spirale dadurch neben 234 mg W 16 mg Triwolframcarbid enthalten würde. Diese Berechnung lehrt, daß wir tatsächlich schon von ganz geringen Mengen Methan den merkbaren Einfluß erwarten müssen, den wir auch bei der Bestimmung der Veränderung des elektrischen Widerstandes gefunden haben. Weiter sehen wir daraus, daß der schädliche Einfluß des Methans bei abnehmender Dicke des Wolframdrahtes stark zunehmen

14) Über die Änderung der Stromstärke mit der Zeit — bei Einschaltung — siehe auch: Feldmann, Nolen, van Lis „De Ingenieur“ 1914, 577, und van Westrienen „De Ingenieur“ 1914, 609.

15) Herrn Dipl.-Ing. A. de Graaff bin ich zu Dank verpflichtet für diese letzte, sowie einzelne andere Angaben, welche auf Versuchen beruhen, die unter seiner Aufsicht angestellt worden sind.

16) Vgl. z. B. Langmuir, Z. f. Elektrochem. 1914, Heft vom 1. August.

muß. Wenn man in Zukunft Lampen mit Gasfüllung erwarten kann mit einem Glühkörper, dessen Totalgewicht 5—6 mg beträgt, während die in dem beschützenden Gasballon befindliche Menge Gas lange nicht in dem gleichen Verhältnis verringert ist, so muß man Gase fordern, die auch nicht Spuren von Kohlenwasserstoffen aufweisen dürfen.

Obschon die Halbwattlampe etwas zu kompliziert ist, um eine mehr quantitative Untersuchung des Verlaufs der Auflösung des Methans mit Hilfe von Widerstandsmessungen zuzulassen, so war es auf der anderen Seite doch erwünscht, ein Bild zu bekommen von dem Verhalten der technischen Lampe gegenüber Stickstofffüllungen, welche bestimmte Prozentsätze Methan enthalten. Dazu wurden verschiedene Lampen, nachdem die darin befindlichen Wolframspiralen so lange im Vakuum geglüht hatten, bis ihr Widerstand (gemessen bei 20°) konstant geworden war, mit N-CH₄-Mischungen von bekannter Zusammensetzung gefüllt, um sie darauf bei ihrer gewöhnlichen Betriebsspannung brennen zu lassen. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde dann der Widerstand gemessen. Bei diesen Versuchen betrug das Gewicht der zum Glühen gebrachten Spiralen rund 0,34 g. Zur Kontrolle wurde eine Vergleichungsmessung mit einer Lampe vorgenommen, deren Gasfüllung nur aus Stickstoff bestand. Da der Widerstand nicht zunahm, zeigte sich also tatsächlich der gebrauchte Stickstoff frei von Kohlenwasserstoffen.

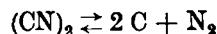
% CH ₄	Widerstand nach:					
	0 Minuten	10 Minuten	20 Minuten	40 Minuten	100 Minuten	180 Minuten
0,27	2,36Ω	—	2,76Ω	4,12Ω	4,31Ω	—
0,18	2,45Ω	—	2,79Ω	—	—	—
0,14	2,18Ω	2,3Ω	2,39Ω	—	—	—
0,09	2,41Ω	—	2,57Ω	2,64Ω	2,56Ω	2,44Ω
0,05	2,24Ω	—	2,30Ω	2,26Ω	2,25Ω	—

Man sieht aus dieser Tabelle deutlich, daß der Widerstand nur bis zu einer bestimmten Grenze, einem Maximum, zunimmt, wobei man also erwarten muß, daß aus dem Draht ebensoviel Kohlenstoff entfernt wird als infolge frisch zerlegten Methans aufgenommen wird. Auf die Dauer verschwindet der Kohlenstoff aus dem Draht.

Aus der Veränderung des Widerstandes mit der Zeit kann man wohl ungefähr feststellen, welcher maximale Widerstand bei jedem Prozentsatz Methan erreicht wird. Bringt man dann noch eine Korrektur an, so daß man die Resultate miteinander vergleichen kann, ausgehend von einem und demselben Anfangswiderstand (2,3 Ω), dann erhält man die Annäherungsfigur 3.

Zum Schluß darf wohl darauf hingewiesen werden, wie man dadurch, daß man das Spiralgewicht klein (z. B. 5 mg) wählt, durch diese Methode auf außerordentlich empfindliche Weise Kohlenwasserstoffe nachweisen kann. Es ist wohl wahrscheinlich, daß man, wenn man die Arbeitsbedingungen festsetzt, auch eine sehr genaue quantitative Bestimmungsmethode ausarbeiten könnte.

d) Bei der Zersetzung des Methans ist noch eine Reaktion mit dem anwesenden Stickstoff theoretisch zu erwarten. Bringt man die Näherungsgleichung von Nernst für die Reaktion:



in Anwendung, so findet man:

$$\log \frac{p(CN)_2}{pN_2} = -\frac{15530}{T} + 0,00044T + 0,8,$$

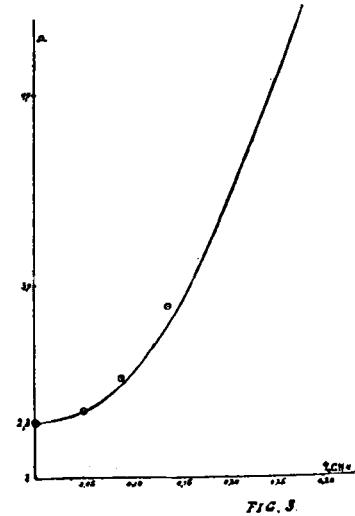
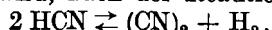


FIG. 3.

woraus man berechnen kann, daß bei 3000° merkliche Mengen Cyan gebildet werden können¹⁷⁾.

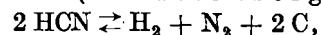
Bei der Dissoziation des Methans ist aber auch Wasserstoff frei geworden, und daß das Cyan sich mit ihm zu Blausäure verbinden wird, nach der Reaktion:



kann leicht erkannt werden aus der Annäherungsgleichung:

$$\log K = \log \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CN})_2}{p(\text{HCN})_2} = - \frac{10740}{4,571 T} - 2,24.$$

Aber auch mit einer Bildung von HCN aus den Elementen muß man rechnen (v. Wartenberg, l. c.):



$$\log \frac{p(\text{HCN})_2}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)} = - \frac{13060}{T} + 4,0 = \log \frac{4(1-x)^2}{x^2}.$$

T	x % ber.	x % gef. (v. Wartenberg)
1908	1,9	1,95
2025	3,0	3,1
2148	4,5	4,7
3000	23	—
4000	55	—

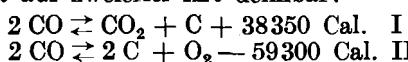
Tatsächlich war, wenn man die Wolframspirale in einer Gasfüllung von N mit etwas Methan glühen ließ, beim Öffnen des Glasballons deutlich der Geruch von Blausäure bemerkbar, eine Beobachtung, die durch die Reaktion mit Guajackupfer¹⁸⁾ bestätigt wurde. Es ist also unter diesen Umständen auch bei der Halbwattlampe ein Analogon zu der bei der Bogenlampe wohlbekannten Reaktion gefunden worden.

B. Füllungen mit Stickstoff, dem kleine Mengen Kohlenmonoxyd zugefügt sind.

Das Verhalten von Kohlenmonoxyd in Gegenwart von überschüssigem Stickstoff bestätigt in auffallender Weise die theoretische Kenntnis, zu der man bezüglich der Zerlegung des CO gekommen ist.

Ebenso wie mit Methan haben Hilpert und Ornsstein (l. c.) auch mit Kohlenmonoxyd auf einfache Weise (Überleiten von CO über auf ca. 850° erhitztes W) Wolframcarbid hergestellt. Nichtsdestoweniger reagiert das CO fast nicht mit der glühenden Spirale der Halbwattlampe.

Zur Erklärung sei etwas näher auf die Zersetzungsmöglichkeiten von Kohlenmonoxyd eingegangen. Die Spaltung von CO ist auf zweierlei Art denkbar:



Für die erste Reaktion gilt die Beziehung (siehe z. B. Pollitzer l. c. S. 129):

$$\log \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} = - \frac{8200}{T} + 1,75 \log T - 0,0006 T + 3,8 \dots 1a)$$

Die hieraus abgeleiteten Werte stimmen mit denen, welche von Boudouard¹⁹⁾ und Head und Wheeler²⁰⁾ bestimmt sind, genügend überein. So hat Boudouard durch Experimente festgestellt:

t	konz. CO ₂	konz. CO
550°	0,893	0,107
650°	0,61	0,39
800°	0,07	0,93
925°	0,04	0,96

¹⁷⁾ Ich möchte hier betonen, daß große Unsicherheit besteht bezüglich des Wertes des Faktors 0,00044 und der chemischen Konstanten der hierunter zu behandelnden Reaktionen: $2 \text{ HCN} \rightleftharpoons \text{H}_2 + (\text{CN})_2 \dots 1)$ und $2 \text{ HCN} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{N}_2 + 2 \text{ C} \dots 2)$. Auch ist Pollitzer (l. c.) bei der Berechnung der chemischen Konstante für Reaktion 1) in anderer Weise vorgegangen als bei derjenigen für Reaktion 2), wodurch ein Anschluß zwischen Theorie und Experiment wohl etwas forciert ist. Weiterhin dienen die angewendeten Formeln eigentlich nur für vollkommen reine Bodenstoffe, was in Wirklichkeit wohl niemals der Fall ist, während hier, wo der Kohlenstoff mit Wolfram reagiert, sich besondere Einflüsse geltend machen. Die Absicht ist denn auch nur, mit Hilfe der Formeln die Richtung anzudeuten, in welcher Gleichgewicht zu erwarten ist. Vgl. weiter

Hieraus ist zu ersehen, daß bei hoher Temperatur keine Spaltung von CO in CO₂ und C stattfindet. Während also sowohl CO als auch CH₄ bei ca. 1000° und darunter carborierend auf Wolfram wirken, hört diese Möglichkeit für CO bei hoher Temperatur auf. Dies ist auch deutlich zu sehen, wenn man die Näherungsgleichung von Nernst für die Reaktion $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{ H}_2$:

$$\log \frac{p(\text{CH}_4)}{p(\text{H}_2)} = \frac{+4480}{T} - 1,75 \log T - 5 \cdot 5 \cdot 10^{-4} T - 0,4$$

vergleicht mit der für die Umsetzung: $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ (vgl. 1a)²¹⁾.

Es nimmt also wunder, daß, wenigstens nach Reaktion I, der Glühkörper in der Halbwattlampe (dessen Temperatur man gewöhnlich auf $2600-2700^{\circ}$ annimmt) das CO nicht zerlegt.

Wenden wir uns jetzt der Reaktion II zu, dann ist leicht einzusehen, daß die Stabilität des CO mit der Temperatur zunimmt:

$$\log \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})^2} = \frac{-60100}{4,571 T} - 1,75 \log T + \frac{0,0029}{4,571} T - 4,2 \dots 2a)$$

und da auch Berthelot²²⁾ experimentell festgestellt hat, daß Reaktion II selbst bei Temperaturen von 3000 bis 4000° noch nicht wesentlich von links nach rechts verläuft, so können wir von der Möglichkeit einer Kohlenstoffabsonderung laut Reaktion II absehen.

Bei unseren Versuchen wurde das CO aus konz. Schwefelsäure und Ameisensäure bereitet, hiernach durch Kali, durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure und durch Schwefelsäure gereinigt, um dann durch eine in flüssige Luft getauchte Röhre nach der zu füllenden Lampe geleitet zu werden.

Merkwürdigerweise stellte sich heraus, daß CO bei einem Prozentsatz über 2% den Wolframdraht spröde machen konnte. Man kann sich denken, daß dies eine Folge von Reaktionen ist, die beim Ein- und Ausschalten des elektrischen Stromes vor sich gehen. Betrachtet man die Spirale, welche mittels elektrischer Energie auf eine Temperatur von ungefähr 2700° gebracht ist, so wird beim Ausschalten des Stromes das glühende Wolfram sich abkühlen; aber da der Wolframdraht zu einer Spirale gewickelt ist, um die Wärmeabgabe an das ihn umgebende Gas zu verringern, können wir annehmen, daß die Spirale während einer merklichen Zeit die Temperatur des Gebietes haben wird, in welchem die Kohlung von W durch Zersetzung von CO laut Gleichung I nicht nur möglich ist, sondern auch mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit zustande kommt. Obgleich also CO sich bei hoher Temperatur fast wie Stickstoff verhält, so ist auch das Vorhandensein von Kohlenmonoxyd in dem Füllgase dennoch nicht erwünscht.

Die Erscheinungen werden komplizierter, wenn auch noch H₂ oder H₂O als Verunreinigungen vorhanden sind. Da jedoch das von uns gebrauchte CO weniger als 0,03% Wasserstoff enthielt und mit einem großen Überschuß von Stickstoff vermischt war, glauben wir nicht, daß Nebenreaktionen noch Einfluß bei diesen Versuchen ausüben konnten.

Bei größeren Mengen CO konnte eine geringe Zunahme des Widerstandes gemessen werden. Das Sprädewerden kann also die Folge von Spuren aufgenommenen Kohlenstoffes sein; in jedem Falle wird das fortwährende Aufnehmen und Entfernen von kleinen Mengen Kohlenstoff für die Stärke des Wolframdrahtes nicht fördernd sein.

Es ist mir ein Vergnügen, auch an dieser Stelle Herrn Dipl.-Ing. J. C. Lohkeller für die Anregung und Unterstützung zu danken, die er mir hier, wie immer, hat zu teilen geworden.

Eindhoven (Holland), Laboratorium der Philips' Glühlampenfabrik A.-G.

Februar 1915.

[A. 24.]

v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. 52, 299 (1907) und Pollitzer (l. c.) S. 112, 113 und 95.

¹⁸⁾ Kunz-Krause, Angew. Chem. 16, 652 (1901).

¹⁹⁾ Compt. rend. 128, 842.

²⁰⁾ J. Chem. Soc. 97, 2178 [1910].

²¹⁾ Hierzu kommt noch, daß die Verdünnung mit Stickstoff, welche beim Methan die Dissoziation befördert, beim CO ihr entgegenwirkt.

²²⁾ Compt. rend. 112, 594.