

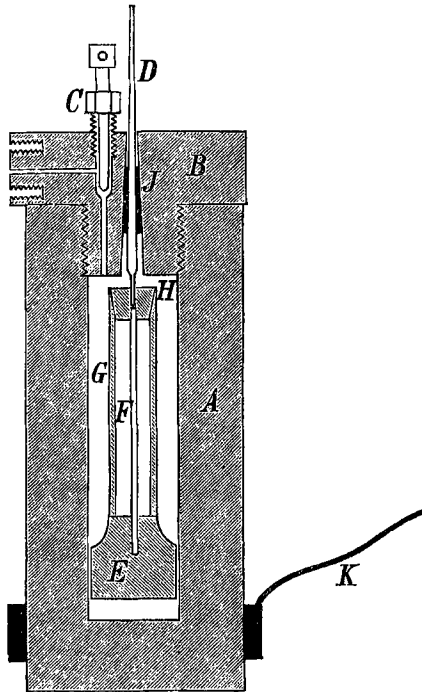
558. Walther Hempel: Reactionen bei hoher Temperatur und hohem Drucke.

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da die Dissociationserscheinungen, die Siedepunkte und die verschiedenen Modificationen, in welchen chemische Verbindungen vorkommen, abhängig sind von Druck und Temperatur, so eröffnet sich für die Forschung ein weites Feld, indem man bekannte Reactionen nach dieser Richtung hin abändert. Handelt es sich nur um Temperaturen, welche eiserne Gefässe ertragen können, ohne wesentlich an ihrer Festigkeit einzubüssen, so ist man im Stande, in den gebräuchlichen Autoclaven zu arbeiten. Die Aufgabe wird viel schwieriger, wenn man beabsichtigt, zu gleicher Zeit hohe Temperatur und hohen Druck anzuwenden. Da das Eisen schon bei schwacher Rothgluth zu erweichen anfängt, so ergibt es sich von selbst, dass man Gefässe, in welchen ein grosser Ueberdruck ist, nicht von aussen hoch erhitzen kann. In einfachster Weise kann man jedoch die fraglichen Bedingungen herstellen, wenn man in einem genügend starkwandigen, durch Kühlung kalt gehaltenen Gefässe mittelst des elektrischen Stromes die nothwendige Wärme erzeugt. Von verschiedenen Erfindern ist vorgeschlagen, den von W. Siemens zuerst angewandten elektrischen Schmelzofen in passender Weise in eisernen Gefässen anzuordnen und so den Zweck zu erreichen. Da jedoch die Regulirvorrichtung eines elektrischen Bogenlichtes im Vergleich zu dessen Wirkungssphäre einen ausserordentlich grossen Raum einnimmt, so haben derartige Apparate einen ganz unverhältnissmässig grossen todten Raum, welcher grosse Quantitäten von Gas verschluckt, wenn unter sehr hohem Druck operirt werden soll. Ein noch viel grösserer Nachtheil liegt aber darin, dass man nur bei der extremen hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens zu experimentiren vermag, welche nur für eine ganz beschränkte Anzahl von Fällen angezeigt erscheint.

Der ganze Apparat wird einfach und sicher in seiner Wirkung, wenn man sich zur Erzeugung der Wärme nicht des elektrischen Flammenbogens, sondern einer dem elektrischen Glühlicht entsprechenden Einrichtung bedient. Hat man starke elektrische Ströme zur Verfügung, so kann man mittelst derselben dünne Kohlenstäbe oder Platinröhren mit Leichtigkeit auf beliebige Temperatur erhitzen und auf constanter Temperatur erhalten. Da eine derartige Einrichtung einen ausserordentlich geringen Raum einnimmt, so ist es möglich, in ganz kleinen und daher sicher widerstandsfähigen eisernen Apparaten zu arbeiten.

Fig. 1 zeigt eine Einrichtung, die sich für den fraglichen Zweck als durchaus praktisch bewährt hat. *A* ist ein aus einem Stück Stahl gebohrter Autoclave, in welchen der Kopf *B* eingeschraubt werden kann. In den Kopf ist das Ventil *C* und der Poldraht *D* eingesetzt. Die Zuführung der Elektrizität erfolgt durch die starken Kupferdrähte *D* und *K*. *D* steckt in einem sich nach aussen conisch verengenden Loch und ist mittelst einer entsprechend gearbeiteten schwach conischen Röhre aus Hartgummi *J* isolirt. Eine Porzellanröhre *G* dient zur Aufnahme der zu erheizenden Substanzen. In dieser Röhre befindet sich ein etwa 3 mm starker Kohlenstab *F*, welcher durch



passend hergestellte Kohlenstücke *H* und *E* einerseits mit dem Draht *D*, andererseits mit dem Autoclaven *A* in für Elektrizität leitende Verbindung gebracht ist. Der kleine Kohlenzylinder *E* ist so gearbeitet, dass er mit geringer Reibung leicht in dem Autoclaven hin und her geschoben werden kann. Will man einen Versuch machen, so schraubt man den Kopf *B* ab, befestigt mittelst des Zwischenstückes *H* die Porzellanröhre und den Kohlenstab *F* an dem Poldraht *D*, füllt die Porzellanröhre mit den zu untersuchenden Substanzen, setzt *E* auf und schiebt das Ganze vorsichtig in den Cylinder *A*. Nachdem mittelst einer entsprechenden Einrichtung der gewünschte Druck im

Innern hergestellt worden ist, stellt man den ganzen Autoclaven unter Wasser und verbindet die Poldrähte mit der Elektrizitätsquelle. Der Strom geht von *K* durch die Wand des Autoclaven nach *E*, durch den Kohlenstab *F* nach *H* und dem anderen Poldraht *D*. Es ist so mit Leichtigkeit möglich, die Porzellanröhre von innen aus auf irgend welche Temperatur zu erhitzen. Die Ausschläge gleichzeitig eingeschalteter Volt- und Ampère-Meter gestatten eine ganz genaue Beurtheilung der Wirksamkeit der gesammten Einrichtung.

In weiterer Verfolgung der fruher¹⁾ mitgetheilten Versuche unter hohem Druck wurden nachfolgende Untersuchungen gemacht.

IV. Directe Bildung der Cyanverbindungen aus Kohlenstoff und Stickstoff.

Es ist eine wohl erwiesene Thatsache, dass beim gleichzeitigen Erhitzen eines Gemisches der Oxyde der Leichtmetalle oder Erden mit Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff ganz erhebliche Quantitäten von Cyanverbindungen gebildet werden. Bunsen und Playfair haben dahingehende Versuche unter Anwendung von kohlen-saurem Kali unternommen; Margueritte und Sourdeval haben gezeigt, dass unter Anwendung von kohlen-saurem Baryt man im Stande ist, Cyanbaryum zu erzeugen und dieses mittelst Wasserdampf in Ammoniak und kohlen-sauren Baryt umzusetzen, sodass ein Kreisprozess entsteht, bei welchem der Stickstoff der Luft in Ammoniak übergeführt werden kann. Trotz vielfacher Versuche ist es nicht gelungen, diese Reaction im Grossen auszuführen und der chemischen Industrie dienstbar zu machen. Es wurde untersucht, wie die Reaction unter höherem Druck in dem im Vorstehenden beschriebenen Apparate verläuft.

Zu diesem Zweck wurden 3 Theile krystallisirtes Baryumoxydhydrat mit 1 Gewichtstheil Holzkohle auf das Innigste gemischt und in einem geschlossenen Porcellantiegel stark geglühet. Die so hergestellte Masse enthielt etwa doppelt so viel Kohlenstoff, als zur Reduction des Baryumoxyds und zur Bildung des Cyanbaryums nöthig sein würde. Die Masse wurde unter wechselnden Drucken in einer Atmosphäre von Stickstoff geglühet, mit Wasser ausgekocht und mit Silberlösung nach der Methode von Liebig das gebildete Cyanbaryum durch Titration bestimmt. Für jeden Versuch wurde etwa 1 g Baryumoxyd angewendet.

Versuch 1. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei gewöhnlichem Druck auf helle Rothgluth 15 Minuten lang erhitzt. Während des Versuches zeigten die Messinstrumente 22 Volt und 51 Ampère.

0.005 g Blausaure war gebildet.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1455.

Versuch 2. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff unter einem Druck von 10 Atmosphären 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt. Die Messinstrumente zeigten 22 Volt und 50 Ampère.

0.026 g Blausäure war gebildet.

Versuch 3. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff unter einem Druck von 50 Atmosphären 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt. Die Messinstrumente zeigten 24 Volt und 53 Ampère.

0.064 g Blausäure war gebildet.

Versuch 4. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff unter einem Druck von 60 Atmosphären 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt. Die Messinstrumente zeigten 22 Volt und 53 Ampère.

0.081 g Blausäure war gebildet.

In ganz entsprechender Weise wurden ferner die Versuche mit Potasche durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein inniges Gemisch von gleichen Theilen Kohle und kohlenurem Kali hergestellt.

Versuch 5. Das Gemisch von kohlenurem Kali und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei gewöhnlichem Druck 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt.

0.026 g Blausäure war gebildet.

Versuch 6. Das Gemisch von kohlenurem Kali und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 25 Atmosphären Druck zu heller Rothgluth erhitzt. Nach 13 $\frac{1}{2}$ Minuten musste der Versuch unterbrochen werden, da durch die Reaction der glühende Kohlenstab aufgelöst worden war.

0.034 g Blausäure war gebildet.

Versuch 7. Das Gemisch von kohlenurem Kali und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei einem Druck von 62 Atmosphären zu heller Rothgluth erhitzt. Die Reaction war so heftig, dass nach wenigen Secunden der glühende Kohlenstab aufgelöst war, sodass der Versuch unterbrochen werden musste.

Die Versuche lehren, dass mit zunehmendem Druck die Cyanbildung eine viel energischere wird und dass das Kalium in viel höherem Maasse als das Baryum die Eigenschaft hat, eine directe Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff zu bewirken.

V. Bildung des Borstickstoffs unter hohem Druck.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in einem glühenden Gemisch von Kohle und Borsäureanhydrid in einer Atmosphäre von Stickstoff eine directe Bildung von Borstickstoff erfolgt.

Die Mengen der so entstandenen Verbindung lassen sich leicht bestimmen, wenn man dieselbe bei Rothgluth mit Wasserdampf zusammenbringt, wodurch Borsäure und Ammoniak gebildet werden.

3 Theile krystallisirte Borsäure und 2 Theile Holzkohle wurden innig gemischt und in einem Porcellantiegel zu starker Rothgluth erhitzt, das so hergestellte Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle diente zu den Versuchen.

Versuch 1. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle wurde in einer Atmosphäre von Stickstoff bei gewöhnlichem Druck 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt, der Glührückstand mit überhitzten Wasserdämpfen in einer glühenden Porcellanröhre zersetzt, das gebildete Ammoniak colorimetrisch bestimmt.

0.010 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.014 g Borstickstoff.

Versuch 2. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 25 Atmosphären 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt. Der Glührückstand wie oben behandelt.

0.013 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.019 g Borstickstoff.

Versuch 3. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 66 Atmosphären Druck 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt.

Der Glührückstand ergab:

0.022 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.032 g Borstickstoff.

Die Versuche zeigen, dass unter übrigens gleichen Umständen mit zunehmendem Druck die Bildung des Borstickstoffs eine grössere wird.

559. Alfred Delisle und Georg Lagai: Ueber *m*-Phenetol-sulfosäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die äussere Veranlassung zu dieser kleinen Untersuchung der *m*-Phenetolsulfosäure lag in der Darstellung von *m*-Phenetolsulfhydrat, welche dem Einen von uns zur Ausdehnung seiner Versuche über Ketosulfidverbindungen erwünscht war. Von den Phenetolsulfosäuren sind bisher die Ortho- und Para-Verbindung durch Kekulé¹⁾ bekannt geworden, welcher dieselben aus den entsprechenden Phenolsulfosäuren durch Einwirkung von Kalihydrat, Jodäthyl und Alkohol erhalten hatte.

Zu unseren Versuchen diente reines, trockenes *m*-phenolsulfosaures Kalium (K berechnet 16.2 pCt.; gefunden 15.9 pCt.). Davon wurden je 25 g in 15 ccm Wasser gelöst und nach dem Einschmelzen mit den

¹⁾ Kekulé, Z. 1867 S. 200.