

**22. S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch:
Ueber chemische Synthesen mittels der dunklen elektrischen
Entladung.**

[Auszug aus der Mittheilung der königl. serb. Akademie der Wissenschaften
zu Belgrad.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Der elektrische Strom ist in chemischen Laboratorien entweder als constanter Strom zur Zersetzung chemischer Verbindungen (Elektrolyse) oder in Form eines Funkenstroms sowohl zur Zersetzung als auch zur Synthese von Verbindungen verwendet worden. In der Form dunkler Entladung endlich scheint er ausschliesslich chemische Synthesen zu bewirken, wie sowohl die von Berthelot aufgefundenen Thatsachen, als auch die hier mitzutheilenden Resultate ergeben. Interessant ist, dass die elektrische Energie der Wärme sehr oft entgegen wirkt, indem sie die durch Wärme zerlegbaren Verbindungen entstehen lässt.

Das von uns unternommene Studium von Erscheinungen, welche unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladungen sich abspielen, ist dem Zufall zu verdanken, dass der Eine von uns durch dunkle Entladung die Bildung von Wasser beobachtete, als er in den Ozonisor, in welchem Wasserstoff vorhanden war, Sauerstoff einführte.

Um sofort zu erfahren, ob bei jedem einzelnen Versuch ein chemischer Process sich vollzieht oder nicht, und gleichzeitig, um über die Dauer der Reaction Anschluss zu erhalten, bedienten wir uns eines mit dem Ozonisor¹⁾ verbundenen Rohres, welches in Wasser oder Quecksilber eintauchte und als Manometer diente. Die in dem Ozonisor stattfindende Reaction giebt sich durch das Aufsteigen des Wassers oder Quecksilbers in das Manometer kund. Für Vorlesungen kann man mittels dieses Manometers die Contraction des in Ozon übergehenden Sauerstoffs sehr schön demonstrieren.

An dieser Stelle möchten wir vorschlagen, den Namen Ozonisor zweckmässiger durch den Namen Elektrisor zu ersetzen, da der Ozonisor eine weitere Anwendung, und nicht nur zur Ozonerzeugung, gefunden hat.

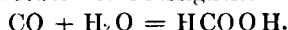
Bei diesen Versuchen bedienten wir uns einer Stromstärke von ungefähr 70 Volt und 3 — 5 Amp.; dieser Strom passirte einen grösseren Ruhmkorff'schen Apparat. Wir fanden, dass der Strom hohen Potentials bessere Wirkungen ausübe, und sind der Meinung, dass der stark wechselnde Strom hohen Potentials noch bessere Re-

¹⁾ Der Ozonisor war der von Berthelot (*Mécanique chimique* I 222) beschriebene.

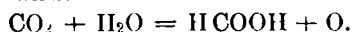
sultate liefern werde. Diesen Strom gedenken wir in Bälde anwenden zu können.

Es sei uns gestattet, die erste Reihe unserer Versuche mitzutheilen, von welchen Einige hohe Bedeutung in verschiedener Hinsicht haben können.

I. Kohlenoxyd und Wasser. In den mit Wasser angefeuchteten Elektrisorator leiteten wir Kohlenoxyd, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt war, und liessen darauf den elektrischen Strom einwirken. Das Manometer zeigte sofort Contraction und binnen zwei Stunden stieg das Wasser in demselben bis auf 400 mm. Im Elektrisorator war die stark saure Flüssigkeit nur Ameisensäure, an ihrer Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, erkannt. Um eine etwaige Reduction durch Kohlenoxyd zu beseitigen, kochten wir vorher die Flüssigkeit:



2. Kohlendioxyd und Wasser. Diese beiden Körper, dem elektrischen Strom ausgesetzt, verbinden sich zu Ameisensäure, indem Sauerstoff frei wird:

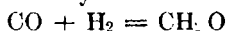


Der Sauerstoff oxydirt weiter das Wasser zu Wasserstoffsperoxyd. Die Ameisensäure wurde wie oben, das Superoxyd durch Zinkjodid-Stärkelösung nachgewiesen.

Bei diesem Versuch vergrösserte sich anfangs das Volumen infolge des während der Reaction frei werdenden Sauerstoffs, und nachher fand Contraction statt, jedoch langsamer als im ersten Falle. Erst nach 3 Stunden zeigte das Manometer 400 mm Wassersäule.

Diese und einige weitere Reactionen könnten vielleicht einige Wichtigkeit für die Aufklärung der Pflanzenernährung besitzen, bei welcher Kohlensäure und Wasser die Grundstoffe für den Aufbau der Pflanze abgeben. Die Entwicklung von Sauerstoff sei hier besonders hervorgehoben.

3. Kohlenoxyd und Wasserstoff. Gleich grosse Volumina dieser Gase, in den Elektrisorator gebracht, vermindern ihr Volumen binnen drei Stunden bis zur Hälfte einer Atmosphäre. Das Gasvolumen wird dann noch weiter bis zum völligen Verschwinden contrahirt, indem Tröpfchen einer dicken Flüssigkeit entstehen. Es bildet sich zunächst Formaldehyd



welcher, nach den beim Acetaldehyd erhaltenen Resultaten zu schliessen, wahrscheinlich in den polymeren Glycolaldehyd übergeht.



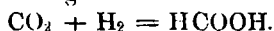
Der Formaldehyd wurde durch seinen charakteristischen Geruch und seine die ammoniakalische Silberlösung in der Kälte stark reducirende Eigenschaft erkannt. Er verschwindet aber nach kurzer Zeit,

um den dicken Tröpfchen Platz zu machen, welche die Aldehydeigenschaft, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, beibehalten haben.

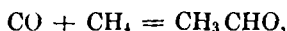
Wenn man den zuerst gebildeten Formaldehyd durch die allmähliche Einführung neuer Mengen dieser Gase in den Elektrisator aus der Reaction entfernt, so kann man eine wässrige Lösung desselben erhalten.

Hier soll erwähnt werden, dass Brodie¹⁾ bei der Einwirkung der elektrischen Funken auf eine Mischung von einem Volumen Kohlenoxyd und drei Volumen Wasserstoff das Methan erhalten hat, welches wir in unserem Elektrisator mittels der dunklen elektrischen Entladung nicht nachweisen konnten. Sollte es irgendwie dabei entstehen, so würde es sich sofort mit überschüssigem Kohlenoxyd vereinigen müssen, wie wir es gleich sehen werden.

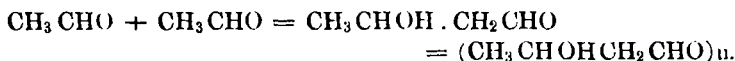
4. Kohlendioxyd und Wasserstoff. Diese beiden Gase zu gleichen Volumen gemischt liefern Ameisensäure:



5. Kohlenoxyd und Methan. Gleich grosse Volumina dieser Gase vermindern ihr Volumen ziemlich schnell, so dass sie nach 5—6 Stunden vollkommen verschwinden, indem eine dicke ölarartige Flüssigkeit von angenehmem Geruch gebildet wird. Zunächst entsteht Acetaldehyd:



welcher durch seinen Geruch und seine reducirende Eigenschaft erkannt wurde; nachher aber verschwindet der Aldehyd, indem er sich zu Aldol condensirt, welches wieder seinerseits eine Polymerisation erleidet:



Dies bestätigten wir durch einen mit reinem, aus Aldehydammoniak präparirtem Aldehyd angestellten Versuch. Es entstand dieselbe ölarartige, angenehm riechende, ammoniakalische Silberlösung reducirende, dicke Flüssigkeit.

Man findet somit in dieser Methode ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von Aldehyden. Kohlenoxyd und Wasserstoff geben Formaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe verbinden sich zu höheren Aldehyden. Ebenso gewinnt man auf diese Weise ihre Condensationsproducte und ihre Polymeren.

6. Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff. Gleiche Volumina dieser Gase vermindern ihre Volumen sehr schnell, indem an den Apparatwänden ein gelblicher Körper ausgeschieden wird, der nichts anderes als Schwefel ist. Das zum Ausspülen des Apparate

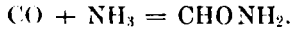
¹⁾ Ann. d. Chem. 169, 270.

gebrauchte Wasser reducirte ammoniakalische Silberlösung und roch unangenehm stechend. Die Reaction verläuft wahrscheinlich so, dass zuerst Formaldehyd und nachher Thioformaldehyd gebildet wird:



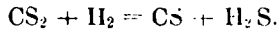
7. Kohlenoxyd und Salzsäure zu gleichen Volumen vermischt zeigen eine Contraction von 40 mm Quecksilbersäule. Wahrscheinlich entsteht das Formylchlorid. Es wurde nicht näher untersucht.

8. Kohlenoxyd und Ammoniak zu gleichen Volumen vermischt verbinden sich rasch unter Formamid-Bildung:

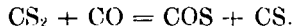


Es wurde durch seinen Geruch erkannt und daran, dass es beim gelinden Erwärmen mit Alkalien Ammoniak-Geruch entwickelt. Ein Theil desselben ist anhydrisirt worden, wobei Cyanwasserstoff wahrzunehmen war.

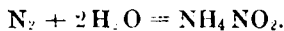
9. Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff. In dem mit einer kleinen Menge von Schwefelkohlenstoff und mit Wasserstoff gefüllten Elektrisator war nach kurzer Zeit eine reichliche Menge eines dunkelgelb gefärbten festen Körpers entstanden. Nach dem Oeffnen des Apparats wurde der Schwefelwasserstoff-Geruch deutlich wahrgenommen. Der feste Körper stellt das Monosulfid des Kohlenstoffs dar:



10. Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd eingeführt in den Elektrisator verbinden sich so schnell ohne Volum-Veränderung, dass die Reaction binnen einiger Minuten sich vollzieht. Das Innere des Elektrisators bekleidet sich mit dem Monosulfid des Kohlenstoffs, und das in ihm enthaltende Gas riecht nach Kohlenoxysulfid:



11. Stickstoff und Wasser. Berthelot fand, dass bei der Einwirkung der elektrischen dunklen Entladung auf Stickstoff und Wasser in seinem Ozonisator das Ammoniumnitrit entstand:



Wir kommen zu dem gleichen, von diesem Forscher im Jahre 1878¹⁾ beobachteten Resultat, welches von physiologischer Bedeutung für die Erklärung der Pflanzenernährung ist.

12. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Diese Körper polymerisiren sich sehr leicht, wenn man sie der Wirkung der elektrischen dunklen Entladung aussetzt. So z. B. verwandelt sich Aethylen in eine gelbe schwer bewegliche Flüssigkeit von äusserst starkem, ziemlich angenehmem Geruch, die über 200° siedet. Etwa 2 Liter Aethylen durch den Elektrisator hindurchgegangen, setzten sich in jene Flüssigkeit um. Es entstand (C₂H₄)_n. Der Benzoldampf verwandelt sich

¹⁾ Bulletin de la soc. chimique de Paris 27, 338.

ebenso in eine dicke, klebrige, äusserst stark riechende Masse, die wahrscheinlich sein Polymeres darstellt. Vorläufig begnügten wir uns damit, das Verhalten dieser ungesättigten Verbindungen dem elektrischen Strom gegenüber zu constatiren. Wir sind eben dabei, das Studium dieser Polymeren fortzusetzen.

Die Anwendung dieser, ausschliesslich Synthesen hervorrufenden, wichtigen Methode wird wahrscheinlich ein neues und sehr interessantes Arbeitsgebiet eröffnen. Es kann lehrreich für die Synthesen der organischen Welt werden, besonders deshalb, weil man mittels dieser Methode aus einfachen Grundstoffen diejenigen Substanzen erhalten kann, die eine wichtige Rolle bei dem Aufbau der Pflanzen spielen. Die sehr leichte Entstehung von Aldehyden, ihren Condensationsproducten und ihren Polymeren, wie auch die Entstehung von polymeren Kohlenwasserstoffen unter der Wirkung der elektrischen dunklen Entladung wird vielleicht zur Aufklärung der auf den ersten Blick anscheinend so complicirten Synthese der organischen Welt beitragen.

Chemisches Laboratorium der Königl. Hochschule zu Belgrad.

. Berichtigungen.

Jahrgang 29, Heft 17, Ref. S. 976, Z. 9 v. u. lies: »Johann Walter« statt »S. Walter«.

Jahrgang 29, Heft 18, S. 3044, lies statt der in der letzten Columnne für 1896 angegebenen Referatenzahlen:

719		747
651		719
121	die folgenden Zahlen:	124
181		230
1672		1820