

Der Unterschied besteht mithin hauptsächlich in dem kleineren Gehalt an Alkoholen. Die geringe Menge des zu meiner Verfügung gewesenen Materials hat eine genauere Untersuchung der hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe verhindert, jedoch spricht schon die hier verzeichnete Analogie mit dem Synthol und Synthin auf anschauliche Weise dafür, daß sie einen beträchtlichen Prozentsatz an Naphthen-Kohlenwasserstoffen enthalten.

7. Heinrich Rheinboldt und Alfred Hessel: Untersuchungen im Hochfrequenzfeld (Erste Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. November 1929.)

Die Konstruktion leistungsfähiger Sender für „ultrakurze Wellen“ ($\lambda < 10$ m), die in den letzten Jahren besonders von A. Esau¹⁾ in Jena durchgeführt wurde, ermöglicht in bequemer Weise die Erzeugung höchstfrequenter Schwingungsfelder. Zu unseren Untersuchungen über chemische Reaktionen in solchen Hochfrequenzfeldern wurden wir veranlaßt durch Angaben über auffallende physiologische Wirkungen der ultrakurzen Wellen, die im vergangenen Jahre nach Beobachtungen im Jenaer Technisch-physikalischen Institut durch die Tages- und Fachpresse bekannt wurden²⁾.

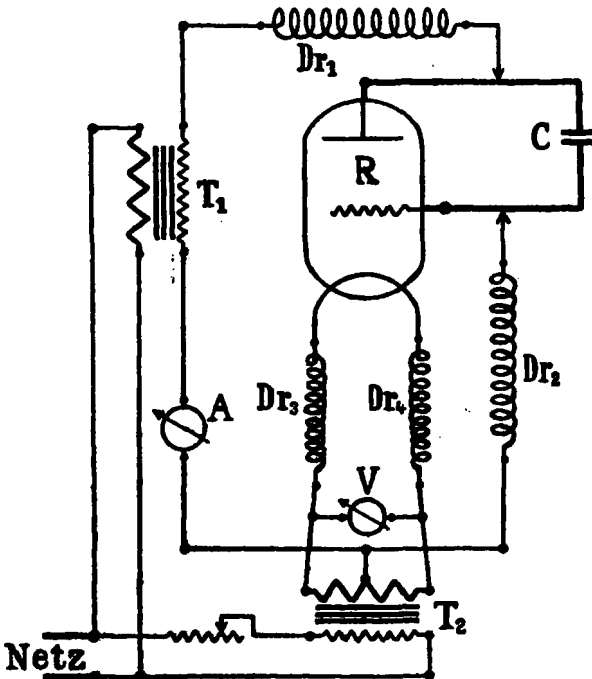


Fig. 1.

¹⁾ A. Esau, Elektrotechn. Ztschr. 1926, 321.

²⁾ vergl. z. B. Chem.-Ztg. 52, 799 [1928].

In dieser Mitteilung sollen zunächst die Versuchs-Anordnung und einige orientierende Versuche beschrieben werden; in den nachfolgenden Mitteilungen werden wir uns eingehender mit speziellen Fragen befassen.

Wir benutzen die von Esau angegebene Senderschaltung, die in Figur 1 schematisch dargestellt ist. R ist eine Telefunken-Kurzwellenröhre (Type R. S. 207. III. g) von maximal 1500 Watt Anoden-Verlustleistung. Dr_1 , Dr_2 , Dr_3 und Dr_4 sind Drosselspulen für Hochfrequenz; T_2 und T_1 sind Transformatoren zur Lieferung des Heizstromes von 16 V und 16 Amp., sowie des Anoden-Stromes von 4000 V und 0.2—0.38 Amp. C ist der Rückkopplungs-Kondensator, ein in Paraffinöl eingebetteter, kapselförmiger Kondensator spezieller Konstruktion.

Es handelt sich um eine selbsterregte Senderschaltung mit kapazitiver Rückkopplung. Der eigentliche Schwingungskreis wird gebildet durch den in dem Schaltbild stark ausgezogenen Kreis und die innere Röhren-Kapazität zwischen Gitter und Anode. Der Sender besitzt eine mittlere Hochfrequenzleistung von etwa 800 Watt und liefert Schwingungen von etwa 75—85 Millionen Hertz, entsprechend einer Wellenlänge von $\lambda = 4.0-3.5$ m. Die Messung der Wellenlänge erfolgte mit Hilfe des Lecher-Systems, indem die hierbei entstehenden stehenden Wellen mit Hilfe einer Glimmlampe oder einer gewöhnlichen Glühlampe abgetastet werden.

Die Senderleistung wird reguliert durch Änderung des Heizstromes im Primärkreise des Transformators T_2 . Zur Schonung der Röhre arbeiteten wir bei Dauerversuchen mit etwa 800 Watt

Anoden-Verlustleistung, entsprechend einer Hochfrequenzleistung von etwa 500 Watt. Hier von kommt im Resonanzkreis (Empfangskreis) natürlich nur ein Bruchteil zur Wirkung.

Der Resonanzkreis ist in Figur 2 abgebildet. Er besteht aus zwei auf einer Glasplatte montierten Messingstäben, die in ihrem unteren Teile zwei gegeneinander verschiebbare Kondensator-Platten und im oberen Teile ein auf- und abwärts verschiebares Hitzdraht-Ampèremeter tragen.

Die zu untersuchenden Stoffe wurden in dünnwandigen trocknen Reagenzgläsern oder in stärkewandigen Präparatengläsern zwischen die Kondensatorplatten des Resonanzkreises

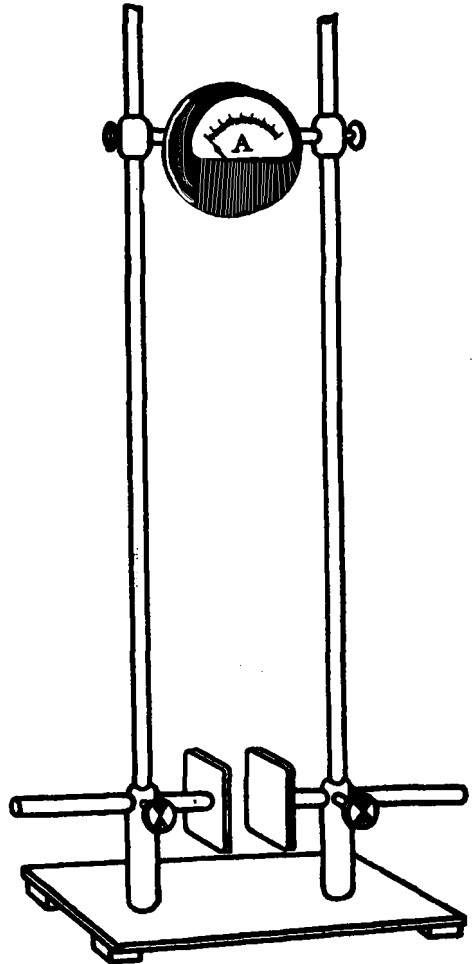


Fig. 2 ($\frac{1}{8}$ nat. Größe).

gebracht. Die Abstimmung des Resonanzkreises erfolgt durch Verschieben des Ampèremeters, das bei Resonanz einen Maximalausschlag zeigt. Zur besseren Ausnutzung der Sender-Energie verwenden wir mitunter gleichzeitig mehrere Resonanzkreise, die mit dem Sender in zweckmäßiger Weise gekoppelt werden. In den Fällen, wo eine Kühlung der Reaktionsgefäße erforderlich ist, wird der untere Teil der Resonanzkreise in ein Bad von reinstem Paraffinöl eingetaucht, das durch Zirkulation auf niedriger Temperatur gehalten wird.

Als Resultat allgemein orientierender Vorversuche ergab sich zunächst, daß nur dann eine Beeinflussung von Stoffen im Hochfrequenzfeld stattfindet, wenn diese die Dämpfung des Resonanzkreises erhöhen. Das ist der Fall, wenn die Stoffe eine gewisse elektrische Leitfähigkeit besitzen. Feinverteilte hochschmelzende Metalle, sowie gekörnte Kohle (aktive Kohle) geraten ins Glühen. Reinstes Wasser wird, im Gegensatz zu Leitungswasser, kaum beeinflußt; nach Zusatz geringer Mengen von Elektrolyten sinkt dagegen der Ausschlag des Ampèremeters im Resonanzkreis, und die Lösung erwärmt sich mehr oder minder rasch zum Sieden. Dieses Sieden erfolgt von der Oberfläche der Lösung aus, was sich durch den Skin-Effekt erklären läßt. Feuchte Reagenzgläser erhitzen sich bis zum Schmelzen, während trockne Gläser nicht beeinflußt werden. Krystallwasserhaltige Salze werden entwässert. Sorgfältig getrocknetes Natriumchlorid zeigt keine Beeinflussung, während natürliche Steinsalz-Krystalle sich sehr stark erhitzen. Mit Wasser befeuchtetes Kaliumpermanganat wird im Gegensatz zu dem trocknen Salz zersetzt. Interessant ist, daß selbst aus stark verdünnter Schwefelsäure von der Oberfläche her Dämpfe von Schwefeltrioxyd entweichen.

Organische Lösungsmittel (Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin) zeigen in absolut trockenem Zustande keine Beeinflussung; werden sie aber mit etwas Wasser versetzt, so erfolgt Erhitzung bis zum Sieden, besonders stürmisch bei Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin. Eine Lösung von trockenem Natriumchlorid in trockenem Pyridin erwärmt sich nicht.

Gase zeigen unter normalen Verhältnissen keine Beeinflussung im Hochfrequenzfeld. Wird aber der Druck vermindert, so setzt bei etwa 20 bis 30 mm Hg eine Glimmerscheinung ein, die erst bei wesentlich höherem Druck (etwa 70 mm) abreißt. In einem einmal angeregt gewesenen Gase setzt die Glimmerscheinung schon bei höherem Druck ein.

Diese Erscheinung bietet die Möglichkeit, chemische Reaktionen im Hochfrequenz-Glimmlicht durchzuführen. Wir haben zunächst die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd untersucht.

Das Gasmisch, das sich in einem Meßgefäß über 50-proz. Kalilauge befand, wurde nach dem Passieren von Trockenapparaten (Schwefelsäure und Phosphorperoxyd) zur Regulierung der Strömungs-Geschwindigkeit durch eine Capillare und dann in das Reaktionsgefäß geleitet, das aus einem Präparatenröhrchen von 8 cm Länge, 2 cm Weite und einer Wandstärke von 1 mm bestand. Das Reaktionsgefäß wurde so zwischen die Kondensatorplatten des Resonanzkreises gebracht, daß das untere Ende gerade mit den Platten abschneidet. Das Einleitungsrohr der Gase reichte bis zur Mitte des Kondensator-Feldes. Die Leuchtzone hatte dann bei einem mittleren Arbeitsdruck von 20 mm Hg eine Höhe von etwa 4 cm. Hinter dem Reaktions-

gefäß wurden die Gase in einer mit reinstem Paraffinöl gefüllten Schleuse auf normalen Druck gebracht und von dort zur Absorption des Kohlendioxyds durch einen Kaliapparat geschickt. Die Strömungs-Geschwindigkeit betrug etwa 1 m pro Minute. Die Temperatur in der Glimmzone ergab sich, mit einem Quecksilber-Thermometer gemessen, zu 260–280°. Nach beendetem Versuch wurde mit Sauerstoff nachgespült.

I. Versuche mit einem Reaktionsgefäß.

1. Angewendet 210 ccm Gasgemisch (23°, 760 mm) von 2 Vol. CO und 1 Vol. O₂. Gef. 0.1800 g CO₂, entspr. 71 % d. Th. — 2. Angewendet 200 ccm Gasgemisch 1:1 (26°, 758 mm). Gef. 0.1296 g CO₂, entspr. 72.5 % d. Th. — 3. Angewendet 200 ccm Gasgemisch 1:1 (24°, 758 mm). Gef. 0.1304 g CO₂, entspr. 72.5 % d. Th.

II. Versuche mit zwei Reaktionsgefäßen in demselben Resonanzkreis.

Bei diesen Versuchen wurden in Anbetracht der großen Gasgeschwindigkeit zur Erzielung höherer Ausbeuten unmittelbar hintereinander zwei gleiche Reaktionsgefäße in das Kondensator-Feld desselben Resonanzkreises gebracht.

1. Angewendet 200 ccm Gasgemisch (20°, 758 mm) von 2 Vol. CO und 1 Vol. O₂. Gef. 0.2203 g CO₂, entspr. 90.5 % d. Th. — 2. Angewendet 200 ccm Gasgemisch 1:1 (20°, 752 mm). Gef. 0.1702 g CO₂, entspr. 94 % d. Th. — 3. Angewendet 200 ccm Gasgemisch 1:1 (21°, 752 mm). Gef. 0.1656 g CO₂, entspr. 91.5 % d. Th. — 4. Angewendet 200 ccm Gasgemisch 1:1 (23°, 756 mm). Gef. 0.1674 g CO₂, entspr. 93 % d. Th.

III. Versuch mit zwei Reaktionsgefäßen in zwei getrennten Resonanzkreisen.

Angewendet 200 ccm Gasgemisch 1:1 (21°, 752 mm). Gef. 0.1738 g CO₂, entspr. 96.5 % d. Th.

Von anderen qualitativen Beobachtungen im Hochfrequenz-Glimmlicht seien folgende erwähnt: Krystallwasser-haltige Sulfate, wie Kupfer-, Nickel-, Mangan- und Ferrosulfat, werden in Luft zersetzt unter Abscheidung von Metall oder Metalloxyden. Quecksilberoxyd wird thermisch gespalten und liefert ein intensives Quecksilberlicht, ebenso wie metallisches Quecksilber. Damit scheint ein Weg angezeigt zur Durchführung von Reaktionen unmittelbar im ultravioletten Quecksilberlicht. Ligroin, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe werden in Luft zersetzt unter Bildung teerartiger Produkte. Primäre Alkohole werden in Luft oder Sauerstoff oxydiert zu Aldehyden. Jod vereinigt sich rasch mit Sauerstoff, Schwefeldioxyd mit Chlor. Verbindungen mit Äthylen-Lücken reagieren mit Wasserstoff. Über diese und andere Erscheinungen wird in den folgenden Mitteilungen eingehend berichtet werden.

Hrn. Prof. A. Esau, Jena, sowie Hrn. Prof. H. Wigge, Cöthen, statten wir auch an dieser Stelle unseren allerverbindlichsten Dank ab für die fortgesetzte Hilfe und Beratung, die sie uns in radiotechnischer Beziehung zu teil werden ließen.