

Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes Eisen II.

Von
G. Wagner.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie Verfasser bereits in seiner ersten Mitteilung¹ und in einer weiteren Kurzen Mitteilung in dieser Zeitschrift² bekanntgab, wurden diese Untersuchungen auf Anregung von *F. Ehrenhaft* durchgeführt. *F. Ehrenhaft*³ war sich, wegen widersprechender Versuchsergebnisse, die er bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf nichtmagnetisiertes Eisen einerseits und auf magnetisiertes Eisen andererseits erhielt, selber nicht sicher, ob eine „chemical action“ im Sinne seiner „Magnetolyse“ auftritt oder nicht. Die apparativen Anordnungen anderer Autoren, wie *D. M. Millett*⁴, *R. L. Hoff* und Mitarbeiter⁵ und *J. T. Kendall*⁶, wichen sehr stark von der *Ehrenhaft*schen Anordnung ab, so daß ein Vergleich nicht gut möglich ist. Gerade aber bei der Prüfung der Reproduzierbarkeit eines neuen „Effektes“ scheint es notwendig, so gut es geht alle Bedingungen jener apparativen Anordnung, die die Effekte sicher ergab, genauestens einzuhalten, um damit eine wesentliche Änderung noch unbekannter Parameter möglichst auszuschließen. In diesem Sinne könnten die negativen Versuchsergebnisse der oben genannten Autoren interpretiert werden.

¹ Mitt. Chem. Forsch.-Inst. 4, 29 (1950).

² Mh. Chem. 82, 181 (1951).

³ Physic. Rev. 63, 216, 461 (1943); 65, 62, 349 (1944); 66, 38 (1944); 67, 63, 201 (1945); 68, 102 (1945); 70, 119 (1946); Science (New York) 101, 676 (1945); J. Physique Radium 8, 5 (1947); ETZ 71, 656 (1950).

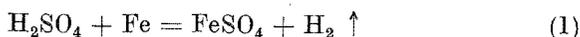
⁴ Phil. Mag. J. Sci. 35, 342 (1944).

⁵ Physic. Rev. 66, 92 (1944).

⁶ Nature (London) 153, 157 (1944).

Für die Versuche des Verfassers stellte *F. Ehrenhaft* in dankenswerter Weise das Polschuhmaterial — es war das gleiche, das *F. Ehrenhaft* für seine eigenen Versuche verwendete — und einen starken Alnico-Magneten zur Verfügung. Die Form des von *F. Ehrenhaft* vorgeschlagenen Reaktionsgefäßes wurde beibehalten, ebenso die Polschuhform, der Polschuhabstand, die Konzentration der Schwefelsäure usw. Nur die Gas auffang- und die Gasanalysenapparatur wurden so abgeändert, daß in analytischer Hinsicht ein Einwand möglichst ausgeschlossen erscheint. Wie Verfasser bereits mitteilte^{1, 2}, fanden sich in dem Wasserstoff, der durch die chemische Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die Eisenpolschuhe entwickelt wurde, im Mittel 0,06 Vol.-% Sauerstoff, wenn die Eisenpolschuhe nicht magnetisiert waren. Waren die Polschuhe durch einen angelegten Alnico-Magneten magnetisiert (Feldstärke zwischen den beiden Polschuhen im Reaktionsgefäß zirka 4500 Örsted), so enthielt der durch chemische Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die Eisenpolschuhe entstandene Wasserstoff im Mittel 0,35 Vol.-% Sauerstoff. Diese Resultate, die das Auftreten einer „chemical action“ des Magneten im Sinne der *Ehrenhaft*schen „Magnetolyse“ zu bestätigen schienen, weichen aber insofern von den Versuchsergebnissen, die *F. Ehrenhaft* veröffentlichte, stark ab, als dieser in manchen Fällen *sehr erhebliche* Sauerstoffmengen findet (loc. cit.). *F. Blaha* (derzeit Leeds/England), der im I. Physikalischen Institut der Universität Wien mit einer ganz gleichen Apparatur wie der Verfasser arbeitete (Analyse teil nach Angaben des Verfassers), erhielt die gleichen Resultate bei seinen Versuchsserien (ohne Magneten im Mittel 0,05%, mit Magneten im Mittel 0,4% Sauerstoff).

Bedenken, ob ein durch „Magnetolyse“ entstandener Sauerstoff überhaupt im Gasraum neben Wasserstoff auftreten kann, äußerte Verfasser bereits in seiner ersten Mitteilung¹. Die „Magnetolyse“ im Sinne von *F. Ehrenhaft* stellt als Analogon zur Elektrolyse ohne Zweifel einen magneto- (analog dem elektro-) *lytischen* Vorgang vor, bei dem ein an den Polschuhen sich entwickelnder molekularer Sauerstoff doch vorerst im atomaren Zustand (statu nascendi) entstehen muß. Der ganzen „Magnetolyse“ ist gemäß der von *F. Ehrenhaft* angegebenen Versuchsanordnung ständig die chemische Reaktion:



überlagert. Eine „magnetolytische“ *Wasserstoff*bildung — etwa in dem Ausmaß der gefundenen O₂-Mengen — ist bei der gegebenen Versuchsanordnung analytisch nicht nachzuweisen wegen der großen gleichzeitig gebildeten Menge H₂, die aus der chemischen Reaktion (1) stammt. Wie ein Vergleich von Sp. 7 und 8 in Tabelle 2 zeigt, stimmt übrigens die bei der Gesamtreaktion erhaltene Wasserstoffmenge durchwegs

innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit der stöchiometrischen Menge des gemäß Gl. (1) in Lösung gegangenen Eisens überein. Würde gleichzeitig Sauerstoff durch einen lytischen Vorgang frei, so könnte dieser noch in „*statu nascendi*“, ehe er noch in Form von Gasbläschen aufsteigen kann, mit dem an den gleichen Stellen sich nach (1) bildenden Wasserstoff in Reaktion treten und insoweit nicht in den Gasraum gelangen. Nimmt man aber an, daß der sich bildende Sauerstoff nicht hydriert wird, sondern daß eine Rekombination der O-Atome zur molekularen Form stattfinden kann, weil Sauerstoff durch die „*Magnetolyse*“ einerseits und Wasserstoff durch die chemische Reaktion (1) andererseits jeweils an verschiedenen bestimmten ausgezeichneten Stellen der Eisenoberfläche voneinander getrennt entstehen, so bleibt noch immer unverständlich, warum ein durch „*Magnetolyse*“ gebildeter Sauerstoff nicht mit den gemäß der chemischen Gleichung (1) stets vorhandenen Eisen(II)-salzen reagieren sollte. In keinem Falle konnte aber von uns nach Beendigung eines Versuches Eisen(III)-salz nachgewiesen werden, welches in einem solchen Falle hätte entstehen müssen. Die Eisenpolyschuhe zeigten nach Beendigung der Versuche starke Ätzfiguren, an denen man deutlich die Ziehstruktur des Materials feststellen kann. Dies ist auch verständlich, da es sich bei dem verwendeten Eisenmaterial um technisches Eisen handelt.

Um sicher zu sein, daß das von *F. Ehrenhaft* dem Verfasser zur Verfügung gestellte Eisenmaterial — gemäß seiner Angabe von der *Fa. Setterwaal* und *Co.*, Stockholm — tatsächlich mit diesem identisch sei und keine Verwechslung vorliege, wurde eine quantitative Analyse des Eisens (Stabform mit zirka 16 mm Durchmesser) durchgeführt (Tabelle 1). Die erhaltenen Analysenergebnisse bestätigen die Identität des Materials.

Tabelle 1.

Angaben der <i>Fa. Setterwaal</i>		Analysenwerte des Verfassers	
Kohlenstoff	0,030%	Kohlenstoff	0,030%
Silizium	0,020%	Silizium	nicht bestimmt
Mangan	0,020%	Mangan	0,02 ₂ %
Phosphor	0,026%	Phosphor	0,02 ₅ %
Schwefel	0,030%	Schwefel	nicht bestimmt

Daß es sich tatsächlich um *Sauerstoff* handelt, der bei den vorbeschriebenen Versuchen^{1, 2} abgeschieden sich im Wasserstoff vorfand, haben wir durch die qualitative Reaktion mit weißem Phosphor (Rauchbildung) festgestellt. Sein mengenmäßiger Anteil wurde quantitativ durch Absorption in einer alkalischen Pyrogallollösung ermittelt; die Pyrogallolmethode wurde beibehalten, um auch hier die gleiche Analysen-

methode anzuwenden, die bei den Gasproben aus den „Magnetolyse“-Versuchen von *F. Ehrenhaft* in den USA durch das Institut „Foster-Snell“ zur Anwendung kam. In der folgenden Tabelle 2 werden die genaueren Versuchsdaten für die in Anm. 1 berichteten Versuchsergebnisse angegeben.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vers. Nr.	Temp. °C	Laufzeit	Polschuh Bez.	Δ Polschuh (N) links g	Δ Polschuh (S) rechts g	$\Delta c + \Delta r$ g	Ges. Gasmenge	ccm Sauerstoff	% Sauerstoff
I	20	21 Std. 10 Min.	A	0,145	0,121	0,266	106,7	0,0 ₀	0,0 ₀
II	18	21 „ 30 „	A	0,132	0,142	0,274	110,2	0,0 ₅	0,0 ₅
III	18	22 „ 15 „	B	0,150	0,122	0,272	109,3	0,1 ₆	0,1 ₅
1	19	17 „ 10 „	B	0,137	0,143	0,280	112,3	0,5 ₀	0,4 ₅
2	20	20 „ 15 „	C	0,140	0,128	0,268	107,6	0,3 ₂	0,3 ₀
IV	21	19 „ 20 „	C	0,124	0,135	0,259	104,3	0,1 ₀	0,1 ₀
3	19	16 „ 30 „	D	0,141	0,143	0,284	114,1	0,4 ₀	0,3 ₅
4	19	21 „ 30 „	D	0,140	0,141	0,281	112,9	0,4 ₅	0,4 ₀
V	20	21 „ 0 „	E	0,141	0,149	0,290	116,5	0,0 ₀	0,0 ₀
5	20	15 „ 30 „	E	0,134	0,129	0,263	105,7	0,2 ₆	0,2 ₅
6	18	18 „ 10 „	E	0,130	0,140	0,270	109,0	0,4 ₄	0,4 ₀
VI	18	22 „ 15 „	F	0,131	0,136	0,267	107,3	0,0 ₅	0,0 ₅

Die Versuche mit römischen Ziffern sind *ohne*, die mit arabischen *mit* Magnetfeld ausgeführt.

In der Tabelle 2 bedeuten: Spalte 1 die Versuchsnummer (loc. cit. Anm. 1) in der durchgeführten Reihenfolge. Spalte 2 die Temperatur, bei der die Zersetzung durchgeführt wurde; sie konnte auf $\pm 1,5^\circ \text{C}$ konstant gehalten werden. Spalte 3 die Laufzeit des Versuches, gerechnet vom Zeitpunkt des Einhebers der Schwefelsäure bis zu ihrem Ablassen aus dem Zersetzungsgefäß. Spalte 4 die Bezeichnung der Polschuhpaare. Ihr Gewicht betrug zu Anfang der Versuche zirka 38 g je Polschuh. Der mit der verd. Schwefelsäure in Berührung stehende Oberflächenanteil beider Polschuhe betrug zirka 3,9 cm². Berechnet man aus den Gewichtsabnahmen (Spalten 5 und 6) die mittlere Dickenabnahme der mit Säure in Berührung stehenden Polschuhteile, so findet man im Mittel eine Abnahme von 0,05 mm. Eine gleichmäßige Abnahme dieser Größe ist aber tatsächlich nicht anzunehmen, da die Oberfläche durch die Säure nicht gleichmäßig abgetragen wird; es entstehen vielmehr sehr stark ausgeprägte Ätzfiguren, und zwar sowohl parallele Striemen (Ziehstruktur des Materials) als auch an verschiedenen Stellen unregelmäßige, tiefere Ätzlöcher. Die Polschuhpaare A und B, C und D, E und F sind die gleichen; die Bezeichnung ist so zu verstehen, daß z. B. zwischen den Versuchen Nr. I A und II A die Polschuhe blank poliert wurden. Zwischen den Versuchen II A und I B wurden die Polschuhe soweit abgedreht, daß die Ätzfiguren verschwanden, und dann erst poliert. Aus dieser Handhabung ergibt sich, daß der Durchmesser der Polschuhteile, die mit der Säure in Berührung standen, zu Anfang etwa 10,5 mm, zu Ende (nach

mehrmaligem Polieren und Abdrehen) nur noch etwa 9 mm betrug. In Spalte 5 ist die Gewichtsabnahme des einen (in der apparativen Anordnung: des *linken*) Polschuhs während des Versuches angegeben; dieser Polschuh war, wenn der Alnicomagnet angelegt war, stets der *Nordpol*. Spalte 6 gibt analog die Gewichtsabnahme des anderen Polschuhs (des rechten) an, der bei angelegtem Magneten stets der *Südpol* war. Es soll bemerkt werden, daß die Summe der Gewichtsverluste aller magnetisierten Nordpole (0,822 g) innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist mit der entsprechenden Summe der Gewichtsverluste aller magnetisierten Südpole (0,824 g). Spalte 7 gibt die Gesamtabnahme des Gewichtes beider Polschuhe für den jeweiligen Versuch an. Spalte 8 gibt die Gesamtmenge Gas, reduziert auf Normalbedingungen, die sich während des Versuches entwickelte, an. In Spalte 9 findet sich die auf Normalbedingung reduzierte Sauerstoffmenge im Gesamtgas, die durch Absorption in Pyrogallol bestimmt wurde. Spalte 10 gibt endlich den Prozentgehalt an Sauerstoff in der abgeschiedenen Gesamtgasmenge an.

Aus der Tabelle 2 kann man entnehmen, daß bei den Versuchen ohne angelegten Magneten im Mittel 0,06% Sauerstoff frei wurden, mit angelegtem Magneten etwa 0,35%. Die Versuchslaufzeit ist mit angelegtem Magneten bis zur Entwicklung der gleichen Gesamtgasmenge bei den Versuchen Nr. 1, 3, 5, 6 etwas kürzer; bei den Versuchen Nr. 2 und 4 ist dies aber wieder nicht der Fall.

Hier soll auch eine Tatsache nochmals festgestellt werden, die bereits in Anm. 2 mitgeteilt wurde, und die immer auch bei den im folgenden Teil der Arbeit beschriebenen Versuchen auftrat: Ohne angelegten Magneten folgen die sich am Eisen der Polschuhe entwickelnden Gasbläschen stets allein den Gesetzen der Schwere, sie steigen senkrecht auf. Waren aber die Polschuhe durch den angelegten Alnico-Magneten magnetisiert, so führten die allerkleinsten, mit einer Lupe (10fache Vergrößerung) eben noch sichtbaren Gasbläschen *zeitweilig* schwache Wirbelbewegungen aus. Möglicherweise handelt es sich hierbei um elektrisch geladene Gasbläschen, die bei ihrer Aufwärtsbewegung in der Flüssigkeit im magnetischen Feld eine entsprechende Ablenkung erfahren.

Analoge Versuche mit einer völlig gleichen Anlage unter Verwendung des gleichen Polschuhmaterials führte, wie bereits mitgeteilt, auch *F. Blaha* (noch nicht veröffentlicht) aus, wobei er völlig analoge Resultate wie der Verfasser erhielt. Auch hier ergab sich das bekannte Bild einer Korrosion: die Eisenpolschuhe werden völlig unregelmäßig von der verd. Schwefelsäure angegriffen. Versuche unter Verwendung von *spektralreinem Eisen* (Eisenstifte aus der Eisenbogenlampe für die Spektreneichung der Fa. *Reichert*, Wien) wurden sowohl vom Verfasser als auch von *F. Blaha* ausgeführt. Da die hierbei erhaltenen kleinen Sauerstoffmengen (0,05 bis 0,1%) jedoch sehr hart an der Fehlergrenze der mit der in Anm. 1 beschriebenen Apparatur erzielbaren Genauigkeit liegen, erlauben sie keine wie immer geartete Aussage.

Versuche mit entgasten Polschuhen.

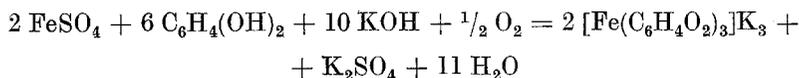
Verfasser äußerte in seiner ersten Mitteilung¹ bereits den Verdacht, daß das verwendete Polschuhmaterial, so wie viele andere Metalle, vielleicht geringe Mengen an Sauerstoff — sei es okkludiert oder gelöst oder als Oxyd — enthalten könnte⁷. Eine lytische Abscheidung von Sauerstoff, notwendigerweise in statu nascendi, ist nach den angestellten Überlegungen bei der gegebenen Versuchsanordnung von vorneherein nicht sehr wahrscheinlich. Nimmt man aber an, daß das Polschuhmaterial Sauerstoff als O₂, insbesondere in okkludierter Form enthält, so dürften in Wasserstoffgas und nachher im Hochvakuum geglühte Eisenpolschuhe keine Sauerstoffabscheidung zeigen. Nur dann, wenn auch mit derart entgasten Polschuhen bei angelegtem Magneten Sauerstoff aufträte, könnte man ernsthaft die Existenz einer „chemical action“ im Sinne der *Ehrenhaftschen* „Magnetolyse“ in Erwägung ziehen.

Wie Verfasser bereits mitteilte², wurden Experimente in diesem Sinne von ihm durchgeführt und dabei in allen sechs, mit aller Sorgfalt angestellten Versuchen *kein* Sauerstoff gefunden. Man wird daher annehmen müssen, daß der bei den vom Verfasser zuerst durchgeführten Versuchsreihen¹ gefundene Sauerstoff nicht aus der Lösung, sondern aus dem Polschuhmaterial stammt. In den Versuchen I bis VI der Tabelle 2 *ohne angelegten Magneten* findet man in dem durch die Reaktion Gl. (1) entstandenen Wasserstoff eine außerordentlich geringe Menge Sauerstoff, der nach dem Gesagten aus dem Polschuhmaterial stammen wird. Aber auch die Frage, warum *bei angelegtem Magneten* der abgeschiedene Sauerstoff auf einen *höheren Wert* ansteigt, könnte eine zwanglose Erklärung finden. Wird nämlich durch Anätzen mit der verd. Schwefelsäure der in den Polschuhen vorhandene Sauerstoff freigelegt (wobei es sich nicht nur um okkludierten Sauerstoff zu handeln braucht, da das Eisenmaterial bei der Bearbeitung auf der Drehbank mehrmals *unganze* Stellen — Lunker — zeigte), so werden diese relativ kleinen Mengen sehr wahrscheinlich bei nicht angelegtem Magneten zum größten Teil noch an der Oberfläche oder an den Korngrenzen des Metalls durch den bei der überlagerten chemischen Reaktion (1) in großem Überschuß auftretenden Wasserstoff (in statu nascendi) größtenteils zu Wasser hydriert. Berücksichtigt man aber den außerordentlich hohen Paramagnetismus von molekularem Sauerstoff, so kann man sich vorstellen, daß an magnetisierten Polschuhen der freigelegte Sauerstoff relativ rasch von den Metall- bzw. Korngrenzflächen und damit von der Reaktionszone des (diamagnetischen) Wasserstoffes entfernt wird und sich so einer Hydrierung entzieht. Hier kann unter Umständen praktisch der ganze

⁷ P. Oberhofer, H. J. Schiffler und W. Hessenbruch, Arch. Eisenhüttenwes. (1) 28, 59 (1927); Stahl u. Eisen 47, 1541 (1927).

freigelegte Sauerstoff in die Gas auffangbürette gelangen. Sind aber von vorneherein die Polschuhe durch die oben angegebene Behandlung völlig entgast, so sollte weder mit noch ohne angelegten Magneten Sauerstoff frei werden, was in den von uns ausgeführten Versuchsreihen tatsächlich der Fall ist.

Bei den Versuchen mit entgasten Polschuhen wurde von einer quantitativen gasabsorptometrischen Bestimmung des abgeschiedenen Sauerstoffes durch Pyrogallol Abstand genommen, sondern eine sehr empfindliche *kolorimetrische Reaktion* gewählt. Nach der Reaktionsgleichung:



entsteht nach *K. Binder* und *R. F. Weinland*⁸ das außerordentlich *stark rot* gefärbte Trikaliumsalz der Brenzcatechinferrisäure, wenn eine stark alkalische Mischung von Eisen(II)-ammonsulfat und Brenzcatechin mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht wird. Diese Reaktion ist als äußerst empfindlich für den Nachweis von gasförmigem Sauerstoff bekannt und in der Gasanalyse eingeführt (*L. Moser*⁹). Verfasser hat die Verwendbarkeit dieser Methode für die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Wasserstoffgas näher quantitativ untersucht und an Testversuchen mit kleinsten Luftzusätzen gefunden, daß diese Reaktion es gestattet, noch Sauerstoffmengen bis zu 0,001% in Wasserstoff kolorimetrisch sicher zu erfassen.

Die verwendete Apparatur (Abb. 1).

Das Zersetzungsgefäß *Z* von zylindrischer Form (\varnothing 32 mm) hat einen Fassungsraum von 55 ccm (bei eingesteckten Polschuhen). Es besitzt einen gewöhnlichen Hahn *H*₃ und einen Winklerhahn *H*₇, dessen Spitze in ein mit Quecksilber gefülltes kleines Becherglas *Hg*₂ eintaucht. Die Befestigung und Eindichtung der Eisenpolschuhe erfolgt wie beschrieben¹. Der Abstand von 1,9 mm der Polschuhe wurde durch ein dazwischen geklemmtes Blättchen aus Zelluloid mit 3,5 mm \varnothing und 1,9 mm Dicke eingestellt. Dieses Blättchen kann bei einem so geringen Polschuhabstand nicht weggelassen werden, da die Feldstärke bei angelegtem Magneten so groß ist, daß die Polschuhe aneinander gezogen werden und dadurch das Gefäß zertrümmert wird. Auf Wunsch von Herrn Prof. *Ehrenhaft*, der die Anlage bei Inbetriebnahme besichtigte, wurde das Abstandblättchen, das Verf. ursprünglich zentral anordnete, seitlich gestellt. — Als Gas auffangbürette wurde ein auf den Kopf gestelltes Eudiometerrohr von 100 ccm Fassungsraum (20 mm \varnothing) verwendet. Als Verschuß diente ein Gummistopfen *Gi* mit 3 Bohrungen. Um einen sicheren Abschluß gegen die Außenluft zu gewährleisten und jede Gasdiffusion zu verhindern, wurde mittels einer Glasmanschette ein Raum geschaffen, in dem Quecksilber *Hg*₁ in 6 cm hoher Schicht den Stopfen überdeckte.

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 148, 1113 (1912); **46**, 255 (1913).

⁹ Z. anorg. allg. Chem. **110**, 125 (1920).

asbestrohr zur Beseitigung der letzten Spuren Sauerstoff war 35 cm lang. Die Waschflaschen W_1 und W_2 waren mit einer alkalischen Natriumdithionitlösung gefüllt¹¹.

Vorbehandlung der Polschuhe.

Als Polschuhmaterial wurden solche mit gleichen Abmessungen aus dem gleichen Material wie in Anm. I beschrieben verwendet. Um eine wirklich gute Auflage mit möglichst vernachlässigbarem Luftspalt bei Anlegung des Alnico-Magneten zu erreichen, wurden die herausragenden Teile, an die später der Magnet angelegt wurde, plan geschliffen bzw. geläppt. Die Polschuhe wurden unmittelbar vor ihrer Verwendung in folgender Weise behandelt:

A. Ein Polschuhpaar (es gelangte das Paar C, siehe Tabelle 2, zur Verwendung) wurde zur Vorentgasung in einem unglasierten Porzellan-schiffchen in ein Quarzglasrohr eingeschoben und im gereinigten Wasserstoffstrom bei Atmosphärendruck $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei etwa 750°C geglüht¹². Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wurden die Polschuhe an Eisendrähten übereinander in einen oben geschlossenen Glaszylinder gehängt und dieser aufrecht stehend unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gefüllten Ausfriertasche an ein Hochvakuumaggregat angeschmolzen. Nach dem Erreichen eines Druckes von 10^{-4} Torr (*McLeod*) wurde in die Apparatur reiner Wasserstoff bis zu einem Druck von 80 Torr eingelassen. Über den Glaszylinder mit den aufgehängten Polschuhen wurde die Solenoidspule eines Hochfrequenzbombarders in der Schaltung nach *Pirani*¹³ gesteckt. Nach etwa 30 Min. war dunkle Rotglut erreicht, bei der man den Versuch 20 Min. beließ, worauf der Wasserstoff abgepumpt wurde, wobei die Temperatur auf helle Rotglut stieg. Nach einer weiteren Stunde Glühen bei dieser Temperatur wurde der Bombarder abgeschaltet und im Vakuum erkalten gelassen. Bei Klebevakuum wurde der Zylinder mit den Polschuhen von der Pumpe abgezogen. Das Zertrümmern des Zylinders und der Einbau der Polschuhe in das Zersetzungsgefäß erfolgte erst unmittelbar zu Beginn der Versuche.

B. Ein weiteres bisher noch nicht verwendetes Polschuhpaar vom gleichen Eisenstab wurde übereinander aufgehängt, in einem oben geschlossenen Glaszylinder an die Fa. „Elak“, Wien, gesandt mit dem Ersuchen, es in der gleichen Weise im Hochvakuum zu behandeln, wie dies bei den Metallaufbauten großer Generatorröhren, Röntgenröhren usw. üblich ist, um sie sicher völlig gasfrei, damit auch sauerstofffrei zu be-

¹¹ G. Hartwig und H. Franzen, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2069 (1906).

¹² W. Espe und H. Knoll, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, S. 123ff., Tabelle 63. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

¹³ H. Pirani, Elektrothermie. Berlin. 1930 und Espe und Knoll, loc. cit., S. 119f.

kommen. Herrn Ing. *Binder* der genannten Firma sei an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen nochmals gedankt. Dieses Polschuhpaar wurde im evakuierten Glaszylinder dann bis zu seiner weiteren Verwendung aufbewahrt.

Die Inbetriebnahme der Apparatur.

In die völlig trockene Bürette *B* kommt eine Einwaage von 0,53 g Eisen-II-Ammonsulfat p. a. (auf Eisen-III-Ionenfreiheit ist besonders zu achten!) und 0,67 g unmittelbar vorher im Vakuum frisch sublimiertes Brenzkatechin. Der Kolben K_1 wird mit 120 ccm 7,5%iger Kalilauge p. a., der Kolben K_2 mit 180 ccm dest. Wasser und der Kolben K_3 mit 140 ccm 2%iger Schwefelsäure p. a. für forensische Zwecke beschickt. Dann wird die Apparatur gemäß Abb. 1 zusammengebaut und die Polschuhe nach Zertrümmerung ihres Vakuumgefäßes in das Zersetzungsgefäß eingeführt. Über den Weg $S_8-H_{10}-W_2-Gl-H_6-W_1-S_3-H_5-R_3-/-B-R_1-S_1-H_7-Z-H_8-S_7-K_3-H_9$ (Schwanzansatz des Hahnes über einen Schlauch in ein Becherglas mit Wasser geführt) einerseits und über die Wege $/-B-R_2-S_2-G-H_4-S_5-K_2-H_3$ (Schwanzansatz des Hahnes über einen Schlauch usw.) bzw. $/-B-R_2-S_2-G-H_2-S_6-K_1-H_1$ (Schwanzansatz des Hahnes usw.) wird der Wasserstoff durch die Apparatur geleitet und durchspült gleichzeitig die in K_3 befindliche verdünnte Schwefelsäure, das in K_2 befindliche dest. Wasser und die in K_1 befindliche Kalilauge. Mittels untergeschobener Bunsenbrenner wird der Inhalt von K_1 , K_2 und K_3 im Wasserstoffstrom ausgekocht. Das Kochen erfolgt so lange, bis die Hälfte der Flüssigkeiten in den Kolben abgedampft ist (etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei ganz langsamem Kochen). Nun wird im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und noch weitere 5 Stdn. Wasserstoff durchgeleitet (es sei bemerkt, daß die Luft der Wege $Gl-H_1$ bzw. $Gl-H_3$ bereits vorher durch Wasserstoff verdrängt wurde). Nunmehr werden H_1 , H_3 , H_4 , H_9 , H_7 und H_6 abgesperrt. Dreht man den Hahn H_6 so, daß über seinen Schwanzansatz Kommunikation mit der Außenluft erfolgt, so wird durch den Wasserstoffdruck über H_1 (geöffnet) aus K_1 die jetzt 15%ige Kalilauge über $H_2-G-S_2-R_2$ nach *B* fließen. Man läßt etwa 5 ccm einfließen, schaltet durch Betätigung der Hähne H_3 , H_4 auf den Kolben K_2 um und läßt etwas Wasser nach *B* fließen (Regulierung der Fließgeschwindigkeit stets nur durch H_6 !). Dieser Vorgang geschieht weiter intermittierend so lange, bis 20 ccm Kalilauge und 80 ccm Wasser in der Bürette *B* sind und die Flüssigkeit in R_3 etwas hochsteigt. Nun wird H_5 endgültig geschlossen. Das am Boden von *B* sich befindende Reagens ist nun in der Lauge gelöst. Es zeigte sich, daß man das Reagens auf diese Weise in *B* vollkommen farblos ohne eine Spur einer Rosafärbung erhalten kann; nach den vorliegenden Literaturangaben war das Reagens bisher überhaupt nie völlig farblos

zu erhalten, so daß man sich einen Vergleichsstandard mit der „Grundfärbung“ anfertigen mußte. Nun wird analog die Schwefelsäure in das Zersetzungsgefäß *Z* gedrückt, der Hahn *H*₈ geschlossen und der Schwanzansatz von *H*₇ so lange offen gelassen, bis die Verbindungskapillare *Z—H*₇ mit Gas erfüllt ist. Jetzt endlich wird *H*₇ auf die Bürette *B* umgeschaltet, das überschüssige Reagens wird durch den aufsteigenden Wasserstoff nach *K*₂ gedrückt.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Bemerkung	Temp. °C	Laufzeit Stdn.	Polschuh-Paar	cem H ₂	Farbe des Reagens zu Vers.-Ende	% O ₂
1	mit Magnet	20	26	entgast vom Verfasser	~ 50	farblos	0,00 ₀
2	ohne Magnet	21	30	entgast vom Verfasser	~ 50	farblos	0,00 ₀
3	mit Magnet	21	28	entgast vom Verfasser	~ 50	farblos	0,00 ₀
4	mit Magnet	19	32	entgast von Fa. Elak	~ 50	farblos	0,00 ₀
5	mit Magnet	20	25	entgast von Fa. Elak	~ 50	farblos	0,00 ₀
6	ohne Magnet	20	29	entgast von Fa. Elak	~ 50	farblos	0,00 ₀

Es soll bemerkt werden, daß die Polschuhe sofort nach Verwendung in einer sauerstofffreien trockenen Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurden; ein Polieren zwischen den einzelnen Versuchen erfolgte hier *nicht*. Aus der Tabelle 3 geht eindeutig hervor, daß die in Anm. 1 gefundenen Sauerstoffmengen nur aus dem Eisen selber stammen können. Die Existenz einer „chemical action“ im Sinne der *Ehrenhaftschen* „Magnetolyse“ konnte bei Benützung sachgemäß entgaster Polschuhe trotz sonst genauester Befolgung der Anweisungen ihres Entdeckers bei dieser Versuchsanordnung *nicht* festgestellt werden.