

welche sich von den ersteren Verbindungen prinzipiell nicht unterscheiden, und bei denen über den Metalloidcharakter der zweiten Komponenten kein Zweifel besteht.

Herrn Professor Trendelenburg danke ich für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit.

Meinen Mitarbeitern O. Madelung, H. Weiß und E. Weißhaar danke ich für maßgebliche Mitwirkung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Über die Bildung von Hydrazin ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) aus Ammoniak (NH_3) in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und V. DEGENHART

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforsch. 8a, 251—255 [1953]; eingegangen am 14. Februar 1953)

Die Bildung von Hydrazin in einer Ammoniak-Glimmentladung wird quantitativ untersucht, die erhaltenen Werte werden mit entsprechenden Werten der Ozonisator-Entladung verglichen¹, da bisher beim Ozonisator die günstigsten Ausbeuten beobachtet wurden. Gegenüber einer optimalen Ausbeute von 3-4 g Hydrazin pro kWh beim Ozonisator ergeben sich in der Glimmentladung etwa 4mal höhere Werte, nämlich 13 g Hydrazin pro kWh. Außerdem erhöht sich das Verhältnis des gebildeten Hydrazins zu dem durchgestromten Ammoniak um den Faktor 4. Damit ist zunächst für den Fall des Hydrazins nachgewiesen, daß beim Vergleich mit verschiedenen elektrischen Entladungen die chemische Ausbeute in der Glimmentladung (vor allem in der positiven Säule) am günstigsten liegt.

Es wird gezeigt, daß bei der Bildung von Hydrazin in der Glimmentladung mindestens 5,8% der gesamten Entladungsenergie zur Synthese von Hydrazin aus Ammoniak aufgewandt werden.

Gelungene Beobachtungen über die Bildung von Hydrazin ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) in elektrischen Entladungen von Ammoniak (NH_3) hatten Bredig, König und Wagner¹ vor etwa 25 Jahren veranlaßt zu untersuchen, was für Ausbeuten von Hydrazin in elektrischen Entladungen zu erreichen sind. In diesem Zusammenhang untersuchten sie Bogen- und Ozonisator-Entladungen und fanden, daß im Ozonisator (Siemens-Rohr) die Ausbeute an Hydrazin pro kWh größer war als im Gleichstrombogen, und zwar geben sie als maximale Ausbeute 3—4 g Hydrazin pro kWh an (siehe Werte in Tab. 4). Etwa 10 Jahre später untersuchten Briner und Hoefer² den hoch- und niederfrequenten Wechselstrombogen, fanden aber keine höheren Ausbeuten.

Die Verfasser³ haben nun beim Studium chemischer Reaktionen als Folge der Elektronenstoß-anregung in der positiven Säule der Glimmentladung gelegentlich beobachtet, daß in der Ammoniakentladung die Ausbeute von Hydrazin pro kWh

höher liegt, als die höchste von König und Wagner angegebene⁴.

Um zu sehen, welche Dimensionen der Entladungsrohre am geeignetsten sind, wurden in Vorversuchen die Länge der Entladungsrohren zwischen 20 und 200 cm und der Durchmesser zwischen 1,5 cm und 5 cm variiert. Dabei stellte sich heraus,

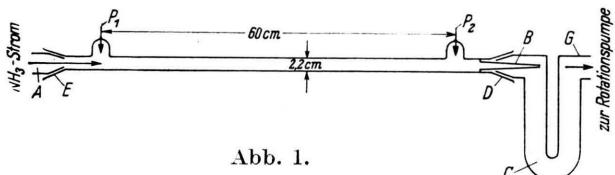


Abb. 1.

dass bei den untersuchten Dimensionen sich die Ausbeuten nicht wesentlich unterschieden. Aus Gründen, die weiter unten mitgeteilt sind, wurde eine Entladungsrohre gebaut mit einem Elektrodenabstand von 60 cm und einem Durchmesser von 2,2 cm. Abb. 1 zeigt die einfache Anordnung. Die

¹ G. Bredig, A. König u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 211 [1928]; A. König u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 213 [1929].

² E. Briner u. H. Hoefer, Helv. chim. Acta **25**, 96 [1942].

³ H. Schüler u. V. Degenhart, Z. Naturforschg. **7a**, 753 [1952].

⁴ A. König u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 213 [1929].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eigentliche Entladungsrohre mit den eingeschmolzenen Elektroden P_1 und P_2 endet in den Schlitzen D und E.

Bei E aus der Richtung A strömt das Ammoniak in den Entladungsraum und wird in der Kühlalalle C, die im Schliff D sitzt, mittels eines Kältebades (flüssige Luft) kondensiert. Der in der Entladung sich bildende Stickstoff und Wasserstoff wird mit einer Rotations-Ölpumpe laufend entfernt, die an dem anderen Ende (G) der Kühlalalle C angeschlossen ist. Um die Ammoniakströmung regulieren zu können, ist am Ausgang des Entladungsrohres ein konisches Glasrohr B als Strömungswiderstand eingesetzt. Wie Tab. 2 und 3 zeigen, ist mit zwei verschiedenen Widerständen B gearbeitet worden: Ein weites Einsatzrohr für eine starke Strömung und ein enges Rohr für schwache Strömung. Dies zeigt die Spalte „Strömung“ (c) in den Tabellen; hier ist angegeben, wieviel g Ammoniak (NH_3) pro min das Entladungsrohr passieren.

Das Ammoniak wurde aus einer konzentrierten wässrigen Lösung gewonnen. Um den Wasserdampf aus der Entladung fernzuhalten, wurde ein System von 2 Kühlallen zwischen dem Vorratsbehälter der ammoniakalischen Lösung und dem Entladungsraum eingeschaltet. Diese Kühlallen wurden auf einer Temperatur von etwa $-60^\circ C$ gehalten. Versuche zeigten, daß unter diesen Bedingungen kein Wasser in die Kühlalalle C gelangte. Neben Ammoniak wird in der Kühlalalle C das entstandene Hydrazin aufgefangen. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde die Kühlalalle C abgenommen und das Ammoniak in einem Wärmebad von etwa $+50^\circ C$ sorgfältig abgedampft.

Das mitaufgefangene Hydrazin wurde zunächst qualitativ bestimmt. Es wurde durch Zusatz von Benzaldehyd in Benzalazin umgesetzt und dies auf Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ($+92^\circ C$) geprüft. Für die quantitative Bestimmung wurde die gleiche Methode benutzt, wie sie Bredig, König und Wagner¹ eingehend beschrieben haben. (Titration mit $1/10\text{-}n.$ Jod und Natriumbicarbonat als Säurepuffer nach folgender Gleichung: $N_2H_4 + 4J + 4HCO_3' = 4J' + 4H_2O + 4CO_2 + N_2$)

Was den Druck des Ammoniaks im Entladungsraum anbetrifft, so ergab sich eine relativ schlechte Ausbeute, wenn der Druck etwa 1 mm Hg und kleiner war. Bei diesen Drucken füllt bekanntlich das Leuchten den gesamten Röhrenquerschnitt aus. Bei Erhöhung des Druckes auf mehrere mm Hg bildet sich eine Fadenentladung aus. Das ist der Entladungszustand, der die günstigsten Ausbeuten liefert. Die vorliegenden Versuche sind bei einem mittleren Druck von 4–6 mm Hg ausgeführt worden. Nun ist mit dem Druckanstieg auch eine Erhöhung der Entladungsspannung verbunden, so daß sich in diesem Druckbereich bei der 60 cm-Röhre

Spannungen zwischen 4 und 7 kV einstellen. Da diese Spannungen bequem mit dem vorhandenen Transformator erreicht werden konnten, ist das auch einer der Gründe, warum die 60-cm-Röhre benutzt wurde. Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Röhre ist der, daß der Raum dieser Röhre etwa dem Raum entspricht, den das Ozonisator-Rohr bei den Versuchen von Bredig, König und Wagner einnahm. Auf diese Weise können in bezug auf Raumfrage die vorliegenden Angaben unmittelbar mit den Angaben der anderen Autoren verglichen werden.

Als Spannungsquelle wurde ein Transformator mit einer Leerlaufspannung von etwa 12 kV benutzt. Es wurden eine Reihe von Versuchen mit 50-periodigem Wechselstrom, (Tab. 1) und die anderen Versuchsreihen mit einem Wechselstrom von 500 Perioden (Tab. 2 und 3) durchgeführt.

Die in den Tab. 1–3 angegebenen Wattzahlen (Spalte a) stellen das Produkt aus Spannung und Stromstärke dar. Die Spannung wurde mit einem statischen Voltmeter sekundärseitig zwischen den Elektroden gemessen, die Stromstärke mit einem Multavi. Wahrscheinlich sind die angegebenen Wattzahlen etwas zu hoch und dementsprechend die Ausbeuten etwas zu klein; denn bei dem 50-periodigen Wechselstrom sind mit Hilfe des Oszillographen einige genauere Bestimmungen der Leistungsaufnahme durchgeführt worden.

Sie ergaben einen um 20% kleineren Wert der Leistung und damit eine Steigerung der Ausbeute um 20%. Es ist also zu erwarten, daß sich die Ausbeute allgemein verbessern wird. Es sind jedoch nicht die korrigierten Werte in den Tabellen eingesetzt worden, weil nur einige genauere Messungen bei 50 Hz mit dem Oszillographen vorliegen.

Diskussion der Resultate

In den Tabellen 1–4 sind in 5 Spalten die wesentlichen Versuchsergebnisse angegeben:

a Wattzahl (Spannung multipliziert mit Stromstärke); b Ausbeute an Hydrazin pro kWh; c Menge des Ammoniaks in g, die während einer Minute durch die Entladungsrohre strömt; d gibt in Gewichtsprozenten das Verhältnis des gebildeten Hydrazins zum durchgestromten Ammoniak an; e die Entladungsspannung.

Die Versuchsreihe (Tab. 1) ist mit Wechselstrom von 50 Hz durchgeführt, und zwar ist, wie Spalte e zeigt, die relativ kleine Entladungsspannung von 4,3 kV gewählt. Aus a sieht man, daß sich bei geänderter Ausbeute an Hydrazin ohne Schwierig-

keiten Leistungen bis 90 Watt erreichen lassen. Die Ausbeute (b) fällt in dieser Versuchsreihe von 9,26 g Hydrazin pro kWh auf den halben Wert (4,96 g Hydrazin pro kWh), wenn sich die Leistung um den Faktor 9 erhöht.

Die Strömung des Ammoniaks, die unter Nr. 1 der Tab. 1 1,7 g NH₃/min beträgt, muß, um die Spannung in der Versuchsreihe konstant zu halten, bei 89,5 Watt auf das Doppelte erhöht werden. Das Verhältnis (d) von gebildetem Hydrazin zu dem durchgestromten Ammoniak steigt in der Versuchsreihe um den Faktor 2. Der mit Stern versehene

Die Spalte b zeigt einen deutlichen Anstieg der Hydrazinausbeute gegenüber den Versuchen mit 50 Hz, dagegen ist das Verhältnis von Hydrazin zum durchgestromten Ammoniak, Spalte d, ungefähr gleich geblieben.

Die Beobachtung bei noch kleineren Wattzahlen macht experimentelle Schwierigkeiten, weil bei der angestrebten Fadenentladung die Entladung nicht mehr konstant vor sich geht. Aus dem Gang der Versuchsreihe ist aber zu entnehmen, daß nach kleinen Wattzahlen hin eine Steigerung der Ausbeute zu erwarten ist.

	a Watt	b Ausbeute Hydrazin g/kWh	c Strömung Ammoniak g/min	d N ₂ H ₄ Ausbeute bezogen auf durch- gestromtes NH ₃ (in %)	e Spannung Volt
1	10,9 (8,7)*	9,26 (11,11)*	1,75	0,10	4300
2	15,4	8,14	—	—	„
3	31,5	6,44	2,42	0,14	„
4	46,0	6,31	3,14	0,16	„
5	55,2	5,95	3,10	0,18	„
6	89,5	4,96	3,60	0,21	„

* Für Nummer 1 a und b sind in Klammern die Werte für Watt und Ausbeute beigegeben, die sich ergeben, wenn mit Hilfe des Oszillographen der Leistungsfaktor bestimmt wird.

Tab. 1. 50 Perioden.

	a Watt	b Ausbeute Hydrazin g/kWh	c Strömung Ammoniak g/min	d N ₂ H ₄ Ausbeute bezogen auf durch- gestromtes NH ₃ (in %)	e Spannung Volt	Bemerkungen
1	15,5	13,6	3,25	0,11	6400	starke Strömung
2	16,4	13,8	3,36	0,11	„	mit kleinem Strömungs- widerstand
3	18,1	13,3	4,20	0,09	„	bei B (Abb. 1)
4	29,2	10,8	5,00	0,11	„	
5	41,6	9,94	6,00	0,11	„	
6	65,6	7,95	7,25	0,12	„	

Tab. 2. 500 Perioden.

Wert unter b Nr. 1 Tab. 1 zeigt, daß die Ausbeute bei Berücksichtigung der Leistungsfaktors den Wert 11,1 g pro kWh erreicht. Auf Grund dieses Meßresultates ist anzunehmen, daß in Wirklichkeit auch die übrigen Werte entsprechend höher liegen.

In Tab. 2 ist eine Versuchsreihe wiedergegeben, in der gegenüber Tab. 1 ein Wechselstrom von 500 Perioden benutzt ist. Weiter ist hier die Spannung gegenüber Tab. 1 auf 6,4 kV gesteigert und die Strömung, Spalte c, um den Faktor 2 vergrößert.

Tab. 3 zeigt die Versuchsergebnisse, wenn man im Vergleich zu Tab. 2 die Strömungsgeschwindigkeiten des Ammoniaks etwa um den Faktor 2 erniedrigt. Bei 15 Watt sinkt die Ausbeute dabei nur um 14%. Dagegen ist [s. Spalte d Nr. 1] das Verhältnis des entstandenen Hydrazins zum durchgestromten Ammoniak um den Faktor 2 günstiger geworden. Dieser Wert bleibt in der ganzen Versuchsreihe erhalten. Die kleinere Strömungsgeschwindigkeit in Tab. 3 hat den Nachteil, daß bei

höherer Leistungsaufnahme der Glimmentladung die Ausbeute schneller absinkt, als bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten (Tab. 2).

Zur Beurteilung, wie sich nun die Glimmentladung zur Ozonisatorenentladung verhält, sind in Tab. 4 eine Reihe von Versuchsergebnissen angeführt, die einer Arbeit von König und Wagner¹ entnommen sind.

geben für ihre Versuche Nr. 4 und 5 Tab. 4 eine Ausbeute von 43,7 bzw. 44,1% Hydrazin an. In der vorliegenden Arbeit haben sich für den Versuch Nr. 1 der Tab. 3, der ja immer zum Vergleich herangezogen ist, 50,9% Hydrazin ergeben.

Dieser Wert liegt also in der gleichen Größenordnung, ist sogar noch etwas günstiger als die von König und Wagner¹ angegebenen Werte.

	a Watt	b Ausbeute Hydrazin g/kWh	c Strömung Ammoniak g/min	d N_2H_4 Aus- beute bezogen auf durch- geströmt es NH_3 (in %)	e Spannung Volt	Bemerkungen
1	15,4	11,8	1,35	0,22	6400	schwache Strömung mit großem Strömungswiderstand bei B (Abb. 1)
2	17,3	12,3	1,33	0,27	„	
3	39,6	7,3	2,00	0,25	„	
4	66,0	4,85	2,50	0,21	„	

Tab. 3. 500 Perioden.

	a Watt	b Ausbeute Hydrazin g/kWh	c Strömung Ammoniak g/min	d N_2H_4 Ausbeute bezogen auf durch- geströmt es NH_3 (in %)	e Spannung Volt
1	2,78	3,92	1,23	0,016	6400
2	3,06	3,15	1,42	0,012	„
3	3,63	2,35	0,51	0,029	„
4	14,0	3,105	1,27	0,060	12000
5	14,2	2,95	1,33	0,056	„

Tab. 4. Resultate von K ö n i g u. W a g n e r¹ mit Ozonisator erhalten.

Bei Spannungen von etwa 6 und 12 kV (siehe Spalte e) ist eine Versuchsreihe von 2,78 Watt bis 14,2 Watt angegeben. Zum Vergleich mit den vorliegenden Versuchen können nur die Werte Nr. 4 und 5 aus Tab. 4 mit 14,0 und 14,2 Watt herangezogen werden, die bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit einer Ausbeute von 3,105 bzw. 2,95 g Hydrazin pro kWh entsprechen. Verglichen mit den Werten 1, Tab. 3, ergibt sich somit eine Steigerung der Hydrazinausbeute bei der Glimmentladung gegenüber dem Ozonisator um den Faktor 4, wobei außerdem noch hinzukommt, daß bei der Glimmentladung das Verhältnis von gebildetem Hydrazin zur durchgestromten Ammoniakmenge noch rund um den Faktor 4 günstiger liegt (Spalte d).

Von Wichtigkeit ist noch die Frage, wieviel von dem in der Entladung zerstörten Ammoniak sich zu Hydrazin umwandelt. König und Wagner¹

Es deuten also alle Vergleichsdaten darauf hin, daß die Verhältnisse zur Bildung von Hydrazin in der Glimmentladungsröhre günstiger liegen als im Ozonisator, der ja bisher im Vergleich zum Bogen die besseren Resultate ergeben hat.

Die Glimmentladung hat noch den wichtigen Vorteil, daß mit ihr bequemer höhere elektrische Leistungen erzielt werden können als mit dem Ozonisator. Dabei liegen selbst bei Leistungen von 60—90 Watt die Ausbeuten immer noch höher als die Spitzenleistungen des Ozonisators bei kleinsten Wattzahlen.

Die Frage, welcher Prozentsatz der gesamten elektrischen Entladungsenergie zur Bildung von Hydrazin verbraucht wird, läßt sich nicht genau beantworten. Dazu ist eine bisher nicht vorliegende genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus in der Glimmentladung Voraussetzung. Ein Minimalwert

jedoch läßt sich auf folgende Weise errechnen: Die erste Anregungsenergie des Ammoniaks liegt, wie aus Absorptionsversuchen bekannt ist, bei etwa 2300 Å. Nimmt man, ungünstig, an, daß bereits bei dieser Anregung eine Dissoziation des Ammoniaks in Bruchstücke eintritt, die mit Folgereaktionen zur Bildung von Hydrazin führen, dann ergibt sich bei einer Ausbeute von 13 g Hydrazin pro kWh, daß 5,8% der gesamten elektrischen Entladungsenergie für die Bildung von Hydrazin verbraucht wird. Dieser Prozentsatz verdoppelt sich natürlich, wenn man zwei angeregte Ammoniakmoleküle zur Herstellung

eines Hydrazinmoleküls benötigt. Immerhin zeigt auch der Minimalwert von 5,8% bereits eine beachtliche Ausnutzung der gesamten Entladungsenergie für chemische Umsetzungen.

Die auffallende Überlegenheit der Glimmentladung gegenüber Bogen und Ozonisator in bezug auf chemische Reaktionen in Entladungen, wie sie hier für den Fall des Hydrazins gefunden wurde, legt die Vermutung nahe, daß auch in anderen Fällen die Glimmentladung, und dort vor allem die positive Säule, ähnlich günstige Resultate liefern wird.

Die Berechnung von Relaxationszeiten aus freien Torsionsschwingungen

Von E. JENCKEL, H. HERTOG und E. KLEIN

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 8a, 255—266 [1953]; eingegangen am 24. Oktober 1952)

Es wird gezeigt, wie man unter Zugrundelegung der Theorie der freien Schwingung Maxwellscher Körper⁴ die Dämpfungsmessung hochmolekularer Stoffe zur Berechnung der Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur sowie zur Bestimmung der Schubmoduli auswerten kann.

Diese Ergebnisse werden auf Messungen des logarithmischen Dekrementes in Abhängigkeit von der Temperatur den Stoffen Polyurethan mit verschiedener Vorbehandlung (Streckung, Temperung), Polystyrol, Astralon und Cellon angewandt. Man kann die Materialkonstanten, die Schubmoduli, die Relaxationszeiten und die aus deren exponentieller Temperaturabhängigkeit folgenden Aktivierungswärmen angeben, die zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens ausreichen.

Während mit der maximalen Dämpfung, die fast alle untersuchten Stoffe zeigen, die Einfriertemperatur in keinem inneren Zusammenhang steht, ergibt sie sich jedoch eindeutig als die Temperatur, bei der sich die Temperaturkoeffizienten der Relaxationszeiten nahezu sprunghaft ändern.

Die Bestimmung des logarithmischen Dekrementes freier Torsionsschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur ist eine der empfindlichsten Methoden, charakteristische Angaben über das mechanische Verhalten hochmolekularer Stoffe zu gewinnen^{1, 2, 3}.

Im folgenden wird zunächst angegeben, wie diese Messungen zur Berechnung der Materialkonstanten, nämlich der Schubmoduli und der Relaxationszeiten, sowie deren Aktivierungswärmen ausgewertet werden können. Hierzu wird auf eine frühere Arbeit von Klein und Jenckel hingewiesen, in der unter Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie plastisch-elastischer Körper, die Berechnung freier Schwingungen abgeleitet wurde⁴.

Es werden die experimentellen Ergebnisse von

Polystyrol, Polyvinylchlorid, Cellulose und verstrechtem und unverstrechtem Polyurethan mitgeteilt und nach der Theorie ausgewertet.

I. Theoretische Grundlagen zur Auswertung freier Torsionsschwingungen

Nach der Maxwellschen Theorie des plastisch-elastischen Verhaltens verhält sich ein Stoff im einfachsten Fall ebenso wie ein Modell aus einer Feder mit einer bestimmten Direktionskraft und einem mit Reibung beweglichen Kolben, gekennzeichnet durch eine Relaxationszeit τ , die hintereinander geschaltet sind. Im allgemeinen sind mehrere solcher „plastisch-elastischer Mechanismen“ nebeneinander zu schalten mit verschiedenen Direktionskräften und verschiedenen τ .

¹ E. Jenckel, Kunststoffe 40, 98 [1950]; Dissertation H. Hertog, Aachen 1949.

² K. Wolf, Kolloid-Z. 120, 133 [1951].

³ K. Wolf, Kunststoffe 41, 2 [1951].

⁴ E. Klein u. E. Jenckel, Z. Naturforschg. 7a, 305 [1952].