

Auch durch die in der mehrfach beschriebenen Weise vorgenommene *Oxydation* ließ sich der Nachweis führen, daß das aus der α -Äthyl-glutarsäure bereitete Lacton aus γ -Caprolacton bestand. γ -Caprolacton würde nämlich hierbei Bernsteinsäure, α -Äthyl- γ butyrolacton dagegen Äthyl-bernsteinsäure liefern. Aus dem Oxydationsprodukt unseres Lactons konnte nun nur Bernsteinsäure isoliert werden.

IV. α, α' -Diäthyl glutarsäure $\rightarrow$ α -Äthyl- γ -caprolacton. — Dieser Versuch ist nur mit sehr kleinen Mengen durchgeführt worden, da wir bei der Darstellung¹⁾ der α, α' -Diäthyl-glutarsäure unerwarteten Schwierigkeiten begegnet sind. Das Silbersalz der α, α' -Diäthyl-glutarsäure gab bei der Aufarbeitung ein Lacton, das fast vollständig zwischen 231–233° siedete und bei der *Oxydation* mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Säure vom Schmp. 97° lieferte, die als Äthyl-bernsteinsäure identifiziert wurde.

6.711 mg Subst.: 12.093 mg CO₂, 3.966 mg H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.23, » 6.62.

72. V. Kohlschütter und A. Frumkin: Über Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Kanalstrahlen²⁾.

(Eingegangen am 29. Dezember 1920.)

In zwei früheren Arbeiten³⁾ hat der eine von uns die Auffassung begründet, daß der schwarze Kohlenstoff in graphitischer Form auftritt, wenn er sich aus molekularer Zerteilung durch Vorgänge abscheidet, die an einen vorwiegend flächenhaft ausgestalteten Reaktionsort gebunden sind, und wenn seine Bildung möglichst wenig durch ein Dispersionsmittel beeinflußt oder durch Adsorptionswirkungen gestört wird, daß er dagegen bei Raumreaktionen und unter dem Einfluß jener Störungen »amorph« entsteht.

Diese Anschauung schließt die Annahme ein, daß zwischen beiden Formen kein chemischer Unterschied besteht, und eine ganz andere Betrachtungsweise führt somit zu dem gleichen Ergebnis, das Debye und Scherrer aus dem Röntgen-Befunde gewonnen haben. Im Sinne des Strukturbildes, das sich nach letzterem für den Graphit ergibt, bedeutet die örtliche Bindung der Bildungsreaktion eine Begünstigung der Verkettung von C-Molekülen in Sechsringebenen

¹⁾ Anwers und Singhof, A. 292, 205 [1896].

²⁾ Die hier mitgeteilten Versuche wurden bereits im Sommer 1914 ausgeführt.

³⁾ Z. a. Ch. 105, 35, 121 [1918].

und ihrer senkrechten Verbindung miteinander; ohne eine solche Förderung kommt es nicht zu genügend ausgedehnter Ausbildung des charakteristischen Graphitgitters, sondern das Reaktionsprodukt besteht aus mehr oder minder regellos zusammengehäuften Gitterbruchstücken, und man erhält amorphe Kohle.

In einer unlängst an anderer Stelle erschienenen Arbeit¹⁾ wird der »topochemische« Einfluß im Graphit-Bildungsprozeß noch näher erörtert und für die Entstehung von Kohlenstoff an Kontaktflächen nachgewiesen. Demgegenüber lehrt die alltäglichste Erfahrung, daß die Abscheidung aus gasförmigen Verbindungen im freien Raum zu amorpher Kohle führt. Die Reaktion läßt sich aber sehr schwer unter solchen Bedingungen studieren, daß einerseits ihre Lokalisierung ausgeschlossen ist, anderseits wirklich Kohlenstoff zur Verdichtung kommt, denn wo sie durch spontanen Zerfall eintritt, vollzieht sie sich meistens überhaupt nur an Kontaktsubstanzen, während die thermische Dissoziation, soweit sie nicht in Flammen erfolgt, ebenfalls gewöhnlich an Grenzflächen einsetzt und ebenso wie die partielle Verbrennung kaum jemals reinen Kohlenstoff liefert.

Da jedoch im Hinblick auf die allgemeinen Bildungsbedingungen der verschiedenen Typen von schwarzem Kohlenstoff Beobachtungen über die Bildung eines reinen Produktes im gasförmigen Medium wichtig waren, kamen wir auf den Gedanken, die Energie von Kanalstrahlen zu benutzen, um Kohlenstoff aus Gasmolekülen freizulegen und so indirekt eine sich frei im Raum abspielende Abscheidung aus molekularer Zerteilung zu erreichen, und es schien uns, daß eine Glimmstrom-Entladung in Kohlenwasserstoffen, besonders solchen mit von vornherein hohem C-Gehalt im Molekül, die experimentellen Voraussetzungen für einen derartigen Versuch müßte liefern können.

Bekanntlich werden bei der Entladung durch ein verdünntes Gas Träger von atomistischer Masse mit der großen Geschwindigkeit, die sie auf der im Kathodenfall frei durchlaufenen Wegstrecke erhalten, aus der negativen Glimmschicht in der Richtung des positiven Stromes befördert; die im starken Potentialgefälle bewegten Atome besitzen daher hier eine kinetische Energie, wie sie Gasmolekülen bei sonst nicht erreichbaren Temperaturen eigen sein würde. Wo solche materielle Strahlen auf Verbindungen treffen, werden diese zerlegt, und es macht, wie der eine von uns gezeigt hat²⁾, qualitativ keinen Unterschied, ob man sie als Kanalstrahlen im Raum hinter der Kathode wirken läßt oder durch die Kathode selbst abfängt.

¹⁾ Helv. chim. act. 4, 45 [1921].

²⁾ Z. El. Ch. 17, 393 [1911].

Es war nun anzunehmen, daß, wenn Kohlenwasserstoffe die Füllung des Entladungsrohres bildeten, die den Strom von der Glimmschicht nach der Kathode tragenden Atom-Strahlen ihre zersetzende Wirkung auf den Teil des Füllgases ausüben würden, der sich zwischen der Kathode und der Ursprungszone der Strahlen befand, in einem Gebiete also, das als der Crookes'sche »dunkle Raum« bezeichnet wird. Die Masse des bearbeiteten Gases würde voraussichtlich von der Strecke abhängen, auf der die Strahlen eine Spannungsdifferenz durchlaufen hätten, wie sie die geringste zur Zersetzung erforderliche kinetische Energie liefert, und daher einerseits mit der Festigkeit des molekularen Baues, anderseits mit dem erreichbaren Kathodenfall variieren. Einen Anhalt über die Ausdehnung der in Betracht kommenden Schicht gaben Zahlen, die Ebert¹⁾ über den Zusammenhang von Gasdruck und Länge des Dunkelraumes ermittelt hat; sie betragen z. B. für Wasserstoff, den man hier am ehesten zum Vergleich heranziehen kann,

p	3.05	2.04	0.95	0.54	0.4 mm,
d	1.5	2.0	4.0	5.6	7.0 ,

so daß immerhin mit Schichten gerechnet werden konnte, die für einen verfolgbaren Effekt ausreichten, wenn sie eine Zeitlang immer wieder erneuert wurden. Als erste Frage aber gedachten wir dann die zu stellen, ob tatsächlich hierbei Kohlenstoff in charakterisierbarer Form und etwa je nach dem Bindungszustand und der Verkettung von C-Atomen aus verschiedenen Verbindungen in verschiedener Beschaffenheit auftreten würde.

Der vollständigen Verwirklichung unseres Gedankens stellten sich Komplikationen entgegen, deren Auflösung umfangreichere Maßnahmen erfordert hätte, als wir dem Gegenstand mit der sehr unsicheren Aussicht auf ein Ergebnis glaubten widmen zu sollen. Dennoch konnten wir einige Tatsachen feststellen, die eine kurze Mitteilung unserer Versuche rechtfertigen. Sie beziehen sich vorderhand nur auf die »präparative« Gewinnung von Kohlenstoff, die Versuche sollen aber zur Verfolgung weiterer Möglichkeiten, die die jetzt gut bekannten Wirkungsweisen von Kanalstrahlen nach beiläufigen Beobachtungen von uns auch für andere Fragen bieten, wieder aufgenommen werden.

Versuchsanordnung.

Das kugelförmige Entladungsrohr von ca. 100 cm Inhalt hatte vier Ansätze mit Schliffstücken, die horizontal und vertikal einander paarweise gegenüberstanden. In den beiden seitlichen Röhren waren die

¹⁾ W. 69, 200, 372 [1899]; Verh. D. phys. Ges. 2, 99 [1900].

Die Anode wurde durch einen dicken Aluminiumdraht, der noch im Ansatzrohr endigte, gebildet, die Kathode war als vorn geschlossener, abnehmbarer Zylinder von 1.5 cm Länge, 0.5 cm Durchmesser gestaltet und reichte mit ihrem vorderen Rand bis auf einige Millimeter an die Mitte des Rohres. Für jeden Versuch kam eine neue derartige Zylinderkathode zur Anwendung, die vorher auf einer Präzisionswaage gewogen war.

Dies Entladungsgefäß stand durch einen weiteren Ansatz im Einführungsrohr der Anode mit der Gaede-Pumpe, einem Kompressionsmanometer und den nötigen Trocken-Vorrichtungen in Verbindung. Zum Betrieb diente der Strom einer Influenzmaschine; die Stromstärke wurde mit einem Galvanometer gemessen und betrug im Durchschnitt $4 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Vor der Kathode endigte die Spitze einer Sonde zur Messung des Kathodenfalls, die etwas exzentrisch durch das obere senkrechte Rohr eingeführt wurde und dadurch mit einem gewissen Spielraum in die negative Glimmschicht gedreht werden konnte. Die Ableitung der Sonde führte zu zwei Elektrometern nach Braun für die Meßbereiche bis 1500 und 10000 Volt.

Am unteren Ansatz war das Vorratsrohr für den zu untersuchenden flüssigen oder festen Kohlenwasserstoff befestigt, der seinen Dampf in das evakuierte Gefäß abgab.

Je nach der Natur des zu behandelnden Kohlenwasserstoffs wurden die Ansatzröhren bei Raumtemperatur (im Durchschnitt 20°) belassen oder in einer Kältemischung (auf ca. -12°) oder in fester Kohlensäure (auf ca. -80°) gekühlt, da zur Aufrechterhaltung eines brauchbaren Glimmstromes der Dampfdruck einige Millimeter nicht übersteigen durfte. Aus demselben Grunde mußte auch der bei der Zersetzung entstehende Wasserstoff dauernd abgepumpt werden, so daß die ganze Anordnung darauf hinauskam, daß Kohlenwasserstoffe bei kleinem Druck durch die Entladungszone hindurch destilliert wurden.

Versuche.

1. Bei allen Versuchen kamen kohlenstoff-haltige Zersetzungsprodukte, und zwar ausschließlich auf der Kathode zur Abscheidung, die von einer zusammenhängenden glänzenden Schicht überzogen wurde. Nur wenn die Spannung infolge allmählicher Isolierung der Kathodenfläche sehr hoch stieg, trat auch auf der Gefäßwandung in der Nähe der Kathode ein dünner Anflug auf, der jedoch meist nicht über eine solche Dicke hinaus kam, daß nicht noch die Polarisationsfarben dünner Schichten sichtbar blieben, und allem Anschein nach sekundär durch Zerstäubung von der Kathode aus dahin gelangt war; die übrigen Teile des Rohres blieben vollständig klar, während erfahrungsgemäß ein sehr gleichmäßiger Überzug auftritt, sobald im ganzen Raum ein fester Körper durch die Entladung zur Ausscheidung kommt¹⁾.

¹⁾ Vergl. Kohlschütter und Frumkin, Z. El. Ch. **20**, 110 [1914].

Die Voraussetzung, unter denen die Versuche unternommen wurden, scheint also in der Tat insoweit erfüllt zu sein, als die Zersetzung auf jeden Fall durch Kanalstrahlen erfolgt. Ob sie dagegen schon in dem der Kathode vorgelagerten Raume vor sich geht, ist nicht entschieden. Möglich ist dies immerhin, und es wäre dann anzunehmen, daß das Zersetzungsprodukt durch elektrostatische Anziehung auf der Kathode niedergeschlagen wird, wie es für sich verdichtende Metallnebel früher nachgewiesen wurde¹⁾. Hält man sich jedoch an die gegenwärtig bevorzugte Ansicht²⁾, daß in zusammengesetzten Gasen die Ionisierung an der Kathode des Glimmstromes durch die positiven Ionen an den Gasmolekülen erfolgt, die unmittelbar an der Kathodenoberfläche liegen, so wird man in Betracht ziehen müssen, daß die Lostrennung von C aus den Molekülen der Verbindungen in einer sich immer erneuernden Adsorptionsschicht auf der Kathode selbst eintreten kann, wenn sich wirklich an einer arbeitenden, von Kanalstrahlen bombardierten Kathode dauernd eine Schicht auszubilden vermag, die schließlich C-Mengen liefert, wie sie tatsächlich beobachtet wurden.

Die Beschläge auf der Kathode waren zu Anfang eines Versuchs meist kupferfarben und durchscheinend, wurden dann braun und schließlich tiefschwarz, bis endlich die Schicht sich soweit verdickt hatte, daß sie den Stromdurchgang hemmte und Fünkchenbildung an ihr auftrat, wodurch der Versuch sein Ende erreichte; es trat dies bei den verschiedenen Substanzen nach wenigen Minuten oder erst nach Zeiten bis zu einer Stunde ein. Nach Beendigung eines Versuches wurde die Kathode erneut gewogen.

2. Die folgende Tabelle (S. 592) enthält die Zusammenstellung der von uns untersuchten Kohlenwasserstoffe mit den Versuchsbedingungen und Gewichtsmengen der erhaltenen Niederschläge.

3. Die Kathoden wurden nach der Wägung in ein längeres enges Rohr aus schwer schmelzbarem Glas gebracht, das mit einem Manometer verbunden und zum Zwecke späteren Abschmelzens verengt war, und nach dem Evakuieren langsam auf 500° erhitzt. Auf diese Weise ließen sich Unterschiede in der Art der Zersetzungsprodukte trotz deren geringer Menge bequem und mit Sicherheit feststellen, wobei die Veränderung des Überzugs auf der Elektrode, die Entwicklung von Gasen und die Ausscheidung von Sublimaten oder teerartigen Substanzen als Merkmale dienten.

¹⁾ Kohlschütter, Z. El. Ch. 18, 837 [1912].

²⁾ Starck, Jahrb. Rad. u. El. 15, 337 [1918].

Tabelle.

Substanz	Temp.	Kathodenfall	Vers.-Dauer	mg
1. Naphthalin	20°	700	4'	0.8
2. »	—12°	1100—1300	7'	0.5
3. Benzol	—12°	200—300	20'	1.7
4. »	—12°	200—300	20'	2.0
5. »	—80°	1000—1100	10'	0.7
6. »	—80°	1000—1200	8'	0.7
7. Diphenyl	20°	1200—1500	12'	0.4
8. »	20°	1000—1500	15'	0.5
9. »	20°	1300	3'	0.2
10. »	20°	1000—1700	5'	0.2
11. »	20°	1000—5000	10'	0.3
12. Anthracen	20°	1000—5000	45'	unwägbar
13. Phenanthren	20°	1500	10'	0.7
14. Fluoren	20°	1200—5000	25'	0.3
15. »	20°	1200—5000	25'	0.1
16. »	20°	1200—5000	75'	0.2
17. »	20°	1200—5000	70'	0.2
18. Decan	—12°	400	20'	0.9
19. »	—12°	400	20'	1.0
20. »	—80°	1300	15'	0.2
21. Petroleum	20°	300—400	15'	0.6

Eine Vergleichung ergab, daß für die Beschaffenheit des auf der Kathode aufgefangenen Beschlages nicht die Bindungsart des Kohlenstoffs in der zersetzten Verbindung, sondern nur der Kathodenfall, bei dem die Zersetzung erfolgt, maßgebend ist, mit andern Worten, sie hängt nur von der Energie, mit der die Atomstrahlen zur Einwirkung kommen, ihrer »elektrischen Temperatur«, ab¹⁾.

Solange sich der Spannungsabfall an der Kathode in der Nähe seines normalen Wertes (200—400 Volt) hielt, bekam man Beschläge, die auch bei größerer Dicke (bis ca. 2 mg), durchscheinend und zusammenhängend waren. Sie gaben beim Erhitzen viel Gas ab, und es destillierten reichliche Mengen von Teer heraus; die hinterbleibende bräunliche Kohle bedeckte die Elektrodenoberfläche auch noch in zusammenhängender glatter Schicht.

Bei etwas höherem Kathodenfall (500—700 Volt) sahen die Beschläge von vornherein viel dunkler aus und zeigten bei Mengen von

¹⁾ Dies Resultat gewinnt an Interesse durch die Parallele zur der Feststellung von K. A. Hofmann und Freyer (B. 53, 2078 [1920]), daß für die Unterschiede von Rußprodukten nicht die chemische Struktur der Ausgangsstoffe, sondern die Temperatur, bei welcher der Kohlenstoff aus den Verbindungen austritt, entscheidend ist.

ca. 1 mg Schrumpfungsrisse. Im Rohr erhitzt, lieferten sie weniger Gas und teerige Produkte, sinterten aber weiter merklich zusammen.

Niederschläge, die Kathodenfällen von 700—1500 Volt entsprachen, waren tiefschwarz und neigten zum Abblättern. Beim Erhitzen entstand kein Teer, gelegentlich eine kleine Menge krystallisierten Sublimats, und nur ganz wenig Gas.

Ging der Kathodenfall noch weiter in die Höhe (2000—5000 Volt), so bestanden die Abscheidungen aus fast reinem Kohlenstoff, der in loser und knittiger Schicht auf dem Metall saß. Es war aus ihnen kaum noch Gas auszutreiben, selbst wenn die Erhitzung bis zum Einfallen des schwer schmelzbaren Rohres getrieben wurde, dabei war keine Veränderung des Beschlages durch die Erhitzung zu beobachten. — Auf der Wand des Entladungsgefäßes trat dann manchmal ein dünner Anflug von rußartiger Kohle durch Zerstäubung des auf der Kathode abgeschiedenen Materials auf. —

Die Höhe des Kathodenfalls hing zunächst von dem Dampfdruck des benutzten Kohlenwasserstoffs, und damit der Temperatur, bei der er aus dem Ansatzrohr zur Verdampfung gebracht wurde, sowie der Geschwindigkeit, mit der sein Dampf und die bei der Zersetzung entstehenden gasförmigen Produkte abgepumpt wurden, ab. Infolgedessen lieferte dieselbe Substanz bei verschiedenen Destillationstemperaturen verschiedene Produkte, die ihrerseits mit solchen übereinstimmten, die aus verschiedenen Substanzen bei gleichem Kathodenfall erhalten wurden. Z. B. verhielten sich Naphthalin bei -12° , Decan und Benzol bei -80° etwa so wie Phenanthren bei Zimmertemperatur, Decan und Benzol bei -12° etwa wie Petroleum bei 20° .

4. Der Kohlenstoff, der bei höherem Kathodenfall unmittelbar in fast reinem Zustande entstand, hatte ebenso, wie der Rückstand, der nach dem Erhitzen hinterblieb, das Aussehen und den Glanz etwa von Anthracit, nicht aber von Graphit oder Retortenkohle. Daß die Zersetzungsprodukte nicht graphitisch sind, geht auch daraus hervor, daß sie als Isolatoren auf der Kathode wirken, denn der starke Anstieg der Spannung bei manchen Versuchen ist auf diese Ursache zurückzuführen; auch lieferte die sehr vorsichtig an einigen Proben mit einer verdünnten Lösung von Kaliumchlorat in Salpetersäure und konz. Schwefelsäure angestellte Reaktion keine Graphitsäure, sondern der Kohlenstoff löste sich sofort unter vorübergehender Braunfärbung auf.

Die kohligen Produkte der Zersetzung mit niederem Kathodenfall sind den kohlenwasserstoffhaltigen dichten Kohlen zu vergleichen, wobei allerdings die Frage offen gelassen werden muß, auf welche

Weise sie zustande kommen, wenn der Zersetzungsprozeß in den Dunkelraum vor der Kathode zu verlegen ist. Es kann dabei ebenso wohl an eine Adsorption von Kohlenwasserstoff durch den sich ausscheidenden Kohlenstoff, wie an eine partielle Zersetzung von Kohlenwasserstoff-Molekülen und Vereinigung ihrer Spaltungsstücke zu kohlenstoffreichen Verbindungen gedacht werden.

Beachtenswert ist schließlich noch, daß der auf der Kathode abgeschiedene Kohlenstoff durch die auftreffenden Atomstrahlen keine Graphitisierung erfährt, obwohl deren Wirkung derjenigen extrem hoher Temperaturen entsprechen müßte. Man kann hierin einen neuen Beweis dafür erblicken, daß eine bestimmte Kohlenstoffart primär unter spezifischen Bedingungen entsteht, nicht aber nachträglich in eine andere umgewandelt werden kann.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

78. Kurt Braß und Ludwig Köhler:

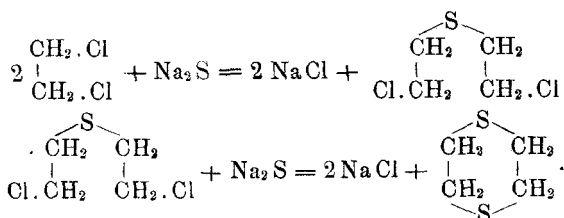
Das Dibenzothianthren-dichinon. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemisch-techn. Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 27. Januar 1921.)

Ein Vortrag über 2,3-Dichlor- α -naphthochinon, den Hr. F. Ullmann am 13. Dezember 1920 in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat¹⁾, veranlaßt uns, schon jetzt einige Mitteilungen über Versuche zu machen, deren endgültiger Abschluß im ganzen noch mehr Material erfordern wird.

Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Äthylenchlorid²⁾ bildet sich zunächst das giftige β, β' -Dichlor-diäthylsulfid oder Thiodiglykolchlorid, welches sich mit einem weiteren Molekül Schwefelnatrium in das cyclische [Diäthylendisulfid-1,4] umwandelt:



¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Ist inzwischen in den Berichten (B. 54, 259 [1921]) erschienen.

²⁾ V. Meyer, B. 19, 3259 [1886] u. B. 20, 3263 [1887]; M. Gomberg, Am. Soc. 41, 1414 [1919].