

186. F. v. Lepel: Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken und Lichtbogen.

(Eingegangen am 22. April.)

Wenn man die Funken eines kräftigen Inductoriums durch die feuchte Luft eines abgegrenzten Raumes schlagen lässt, so kann man schon bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unerhebliche Mengen von Salpetersäure in der abtropfenden Flüssigkeit gewinnen. Diese Ausbeute möglichst zu steigern, war der Zweck langjähriger Versuche¹⁾.

Nach mehrfachen Abänderungen wurden folgende Versuchsanordnungen beibehalten. In einer senkrecht stehenden Glasröhre von ca. 2—3 L Inhalt befinden sich am unteren Ende in einer kugelförmigen Erweiterung die beiden Elektroden über einander. Die negative untere ist tellerförmig, die obere spitz. Ein mässig starker Luftstrom geht durch den Raum. Von oben wird durch eine Art von Zerstäuber Flüssigkeit hineingespritzt; der entstehende Nebel erfüllt den Raum, befeuchtet die Elektroden, benetzt die Wandungen und verdampft zum Theil unter dem Einfluss der Entladungen, während der grösste Theil unten säurehaltig abtropft. — Stärkere Ströme erfordern weitere Röhren. Enge erwärmen sich sehr bald und geben durch störende Seiten-Entladungen zu Verlusten Anlass. Nach sehr kurzer Zeit bemerkt man braune Dämpfe²⁾ von Stickstoffdioxid, welche theilweise von den hinabschwebenden Flüssigkeitsbläschen, theilweise in einem besonderen hohen Absorptionsturm von Kali oder dergl. festgehalten werden³⁾. Die angemessene Regulirung des Luftstromes und der eintretenden Flüssigkeit ist von erheblichem Einfluss auf das Resultat.

Stromstärke und Spannung des primären Stromes wurden mit bekannten Apparaten gemessen, die entstandene Salpetersäure nach der Indigo-Methode, die übrigen N-Oxyde mit Jod bestimmt.

Welche Bedeutung die Form der Entladungsröhre für das Resultat hat, ergibt sich aus folgendem Versuch: Mit einer Kugelröhre

¹⁾ F. v. Lepel: Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken. Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. Bd. XLVI. — Die Arbeiten mit Influenz-Maschinen sind zu unsicher und gestatten keine genauen Messungen für längere Versuchsreihen.

²⁾ cf. Graham-Otto, Lehrbuch, 5. Aufl. 2, S. 152: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NO}_2\text{OH} + \text{NO}$. — Die NO_2 -Dämpfe entstehen hier also bei gewöhnlichem Luftdruck in bewegter feuchter Luft. Stärke des primären Stromes nicht unter 6 Amp. — Hempel beobachtete sie bei 30 Atm., neuerdings bemerkte man sie auch bei vermehrtem Druck im gewöhnlichen Lichtbogen (Fitzgerald).

³⁾ Die Gewinnung der Säure erfolgt dem Raum und der Zeit nach getrennt. cf. v. Lepel, a. a. O.

von ca. 1 L Inhalt wurde eine Säure von 0.31 pCt. HNO_3 erhalten; als aber ein cylinderförmiger Aufsatz angebracht und der Rauminhalt dadurch auf 1.75 L vermehrt war, zeigte die Säure 0.56 pCt.

Ueber den Einfluss der Stromstärke und der Funkenlänge geben folgende ältere Versuche Aufschluss:

	I.		II.				
A)	Röhre 27 mm weit.	100 mm weit.					
	ca. 125 ccm	520 ccm					
	Funkenlänge 6 mm. Es erforderten 2 ccm		Probeflüssigkeit.				
	2 Amp. 2.0 ccm Indigo		2.7 ccm Indigo ¹⁾				
	4 » 3.8 » »		4.6 » »				
	6 » 6.0 » »		4.6 » »				
	Funkenlänge 10 mm.						
	2 Amp. 2.7 ccm »		2.7 » »				
	4 » 4.0 » »		5.2 » »				
	6 » 6.6 » » (Erwärmung)		6.6 » »				
	Funkenlänge 15 mm.						
	2 Amp. 3.2 ccm »		3.3 » »				
	4 » 3.0 » »	} Seiten- Entladung	4.6 » »				
	6 » 2.8 » »		8.2 » »				
	8 » —		7.2 » » (Erwärmung).				
B)	Röhre 100 mm weit.		4 Amp.				
	Elektroden-Abstand in der Min.:	6	10	12	14	16	18
	Indigo-Verbrauch für 2 ccm Probe	4.6	5.2	6.2	7.2	5.4	5.4

Das Maximum der Funkenwirkung trat also schneller auf, als es abnahm.

C) Röhre 120 mm weit, 1.75 L. Funkenlänge: 20 mm.

Bei 6 Amp. erforderten 0.2 ccm Probeflüssigkeit 3.0 ccm Indigo = 0.9 pCt. Säure.

» 10 » » 0.2 » » 4.5 » » = 1.41 » »

» 12 » » 0.2 » » 7.2 » » = 2.26 » »

Die Steigerung der Ausbeute wird durch die Vermehrung der Stromstärke deutlicher, als durch die Verlängerung der Funkenbahn. Die chemische Wirkung des Funkens nimmt mit seiner Länge sehr bald ab, wächst aber bedeutend, wenn man durch die Versuchsanordnung auf eine möglichst kräftige Aureole Bedacht nimmt. Wahrscheinlich ist durch hochgespannte Maschinen-Wechseltröme ein kräftig wirkender Lichtbogen²⁾ herzustellen, besonders bei vermehrtem Luftdruck.

Die Einwirkung der Aureole auf ein gegebenes Luftquantum darf nicht von langer Dauer sein. Das entstandene Stickstoffoxyd wird wieder zerstört, wenn es nicht durch den Luftstrom³⁾ entfernt wird. Folgende Versuche mit unbewegter Luft bestätigen dies.

¹⁾ 1 ccm Indigo = 0.63 mgr HNO_3 .

²⁾ cf. auch diese Berichte 1892, Heft 16, Ref. S. 773. W. Crookes: Die Flamme des brennenden Stickstoffs.

³⁾ cf. v. Lepel, a. a. O.

Funkellänge 15 mm; 6 Amp.; Funkenzahl 10 pro Sec.

		Funkendauer Sec.:					
		2	4	8	12		
Röhren-Inhalt	120 ccm	Ausbeute	1.25	1.3	1.5	2.5	
"	250 "		ccm	2.5	2.5	3.0	3.5
"	750 "		Indigo	1.5	3.0	4.5	4.5

Dividirt man die Ausbeute durch die Zeit, so ergibt sich, dass die kürzere Funken-Einwirkung am günstigsten ist. Ebenso erkennt man, dass bei gegebener Funkellänge und Stromstärke auch die Grösse der eingeschlossenen Luftmenge nicht unerheblich ist.

Die Bedeutung der Luftzufuhr beruht auf ihrem Sauerstoffgehalt. Kann man mehr Sauerstoff in die Entladungsröhre einführen, so wächst die Ausbeute¹⁾. Auch das Material der Elektroden und die Art der zerstäubten Flüssigkeit sind zu beachten. Jedenfalls geben die verschiedenen Elektroden nicht dieselben Resultate. Bisher schienen sich Kathodenteller von Retortenkohle oder Zinn und Anoden von Kupfer zu bewähren.

Durchschnittlich wurde aus mehreren Versuchsreihen (Kugelhöhre 1150 ccm, 6 Amp., 15 mm Funken)

	bei Au	Pt	Ag	Cu	Zn	Fe	Al	Sn	Kohle	Bi	Sb	Braunstein
von 2 ccm												
Probeflüssigk.	9.5	8.2	10.9	10.0	10.0	10.5	8.2	11.8	11.9	9.6	10.0	10.7 ccm
Indigolösung verbraucht.												

Ebenso scheinen Flüssigkeiten mit Sauerstoff-Ueberträgern²⁾ die Oxydation des Stickstoffs zu begünstigen. Z. B. von einer 2.5-procentigen Lösung von

MgSO₄ verbrauchten 0.2 ccm 8 ccm Indigo; lieferte also 2.5 pCt. Säure und von

Ca(MnO₄)₂ verbrauchten 0.2 » 10 » » » » 3.15 » »

Weniger vortheilhaft ist die Zufuhr von ozonisirter Luft in die Entladungsröhre nach den bisherigen Ermittlungen. Es scheint auf die Art der Röhrenflüssigkeit anzukommen. Unter sonst gleichen Verhältnissen resultirte z. B.:

	bei Wasser	Ca(MnO ₄) ₂	MgSO ₄
ohne Ozon	0.63 pCt.	3.15 pCt.	2.25 pCt. Säure,
mit »	0.47 »	3.15 »	2.83 » »

Auch die Röntgen-Strahlen befördern die Bildung der N-Oxyde nach den bisherigen Versuchen³⁾ entschieden nicht, ebenso wie sie die Ozonbildung schädigen:

¹⁾ Nach dem Linde'schen Verfahren. Bei älteren Versuchen mit nur 4 Amp. verdoppelte die geringe Zufuhr von elektrolytischem Sauerstoff die Ausbeute.

²⁾ Nach Lothar Meyer, diese Berichte 1887, S. 3058.

³⁾ Diese Versuche durfte ich vor einigen Wochen mit gütiger Erlaubniss des Herrn F. Richarz im physikalischen Institut in Greifswald anstellen.

	Wasser	MgSO ₄
ohne	0.95 pCt.	1.26-procentige Säure
mit	0.96 »	0.94 »

Dass bei Beobachtung der angedeuteten Massregeln schon mit geringen elektromotorischen Kräften nennenswerthe Ausbeuten erzielt werden können, lehren folgende Versuche:

	Röhre 100 mm	Röhre 100 mm
Inhalt:	520 ccm	1750 ccm
Zeit:	4 Min.	4 Min.
in 4 Min. erhaltene		
Probeflüssigkeit	4 ccm Wasser	2 ccm MgSO ₄
primär. Strom	6 Amp., 12 Volt.	12 Amp., 30 Volt.
Watts:	72	360
aus der Absorpt.-Vorlage		
in 4 Min abgesogene	250 ccm	250 ccm
Luft rund = 320 mgr		
gewonnen mg	N ₂ O ₃ N ₂ O ₃	N ₂ O ₃ N ₂ O ₃
aus der Röhre	8.9 1.7	38.9 3.8
aus 250 ccm Vorlagen Luft	4.0 2.4	5.4 2.9
	12.9 4.1	44.3 6.7
überhaupt N-Oxyde . . .	17.3	51.0
aus 320 mg Luft oder . .	5.3 pCt.	15.9 pCt.

Die starke Erwärmung der Röhre 520 bewies, dass der benutzte Strom zu stark war.

Die meisten der hier angeführten Resultate wurden mit einem vorzüglichen Rhumkorff'schen Inductorium, von der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, erhalten. Da aber bekanntlich die Watts des primären Stromes in der secundären Rolle lange nicht voll transformirt werden, so will ich die Versuche mit anderen Transformatoren wiederholen. Darüber behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

[3] Wieck b. Gützkow, Neuvorpommern, April 1897.

186. Arnold Reissert: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole. Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die zahlreichen interessanten Untersuchungen von Claisen und seinen Schülern, sowie von W. Wislicenus haben gezeigt, dass Verbindungen, welche den Atomcomplex CO . CH₂ enthalten, sich mit bemerkenswerther Leichtigkeit mit Aldehyden bezw. mit Säureestern zu condensiren vermögen. Als condensirendes Agens wurde bei diesen Reactionen in den meisten Fällen Natrium bezw. alkoholfreies oder