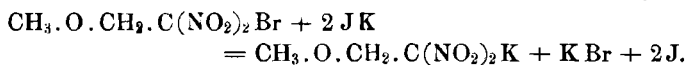


Fügt man zu der methylalkoholischen Lösung des Bromids eine wässrige Jodkaliumlösung, so wird Jod abgeschieden; das Bromid verwandelt sich dabei in das Kaliumsalz des Dinitroäthylmethyläthers:



Die Reaction verläuft quantitativ nach dieser Gleichung, wie durch Titration festgestellt wurde:

0.3400 g Sbst., in Methylalkohol gelöst und mit überschüssigem Jodkalium versetzt, verbrauchten 29.3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. — 0.2435 g Sbst. entsprachen 20.9 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung.

Ber. Br 34.93. Gef. Br 34.47, 34.33.

Ebenso verhielt sich ein zum Vergleich dargestelltes Präparat von Bromtrinitromethan.

### 85. W. Muthmann und H. Hofer: Ueber die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 26. Januar 1903.)

Seitdem Lord Rayleigh<sup>1)</sup> im Jahre 1897 seine interessanten Versuche über die Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Flammenbogen veröffentlicht hat, ist dieser Gegenstand namentlich seitens der Technik mehrfach untersucht worden. Besonders in Nordamerika, wo die grossen Kraftquellen der Niagarafälle zur Verfügung stehen, ist man der Frage vom technischen Standpunkt aus näher getreten. Bekanntlich hat sich eine Gesellschaft, die »Atmospheric Products Co.«, mit einem Kapital von 1 Million Dollars gebildet, um die Darstellung von Salpetersäure, bezw. Nitraten und Nitriten, aus Luft nach einem von Bradley und Lovejoy<sup>2)</sup> patentirten Verfahren im grossen Maassstabe auszuführen. Auch in Deutschland hat man sich nach Andeutungen, die auf der letzten Naturforscherversammlung in Karlsbad gemacht wurden, mehrfach mit dem Gegenstand beschäftigt.

Im hiesigen Laboratorium sind seit etwa dreiviertel Jahren eingehendere Versuche angestellt worden, um die Erscheinung wissenschaftlich aufzuklären; im Folgenden soll darüber kurz berichtet werden.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 71. 181

<sup>2)</sup> Engl. Pat. Nr. 8230 vom 8. 6. 1901 und Amer. Pat. 709687 vom 30. 9. 1902.

### Versuchsordnung.

Zunächst wurden einige Versuche mit dem Funken eines Inductatoriums angestellt, welche im Wesentlichen dieselben Resultate gaben, die früher von F. v. Lepel<sup>1)</sup> beschrieben worden sind. Die Funkenlänge betrug bei unserem Versuche 8 cm. Das gebildete Stickoxyd, bezw. Stickstoffdioxyd wurde in Absorptionsthürmen mit Wasser umgesetzt, und es wurden mit einem Energieaufwand von 33 Wattstunden im Primärstrom 0.4 g Salpetersäure pro Stunde erhalten. Die Analyse der austretenden Gase ergab, dass der Funken etwa 3.5 Vol.-Proc. Luftsauerstoff und die entsprechende Menge Stickstoff in Salpetersäure verwandelt hatte. Indessen wurde von dieser Versuchsordnung sehr bald abgegangen, weil die Isolirung in Folge der hohen Spannung sehr schwierig ist und die obengenannten Autoren den Flammenbogen als rationeller für die Darstellung der Salpetersäure auf diesem Wege bezeichnet haben.

Unsere Stromquelle bestand in einer Wechselstrom-Dynamomaschine von 1.5 Kilowatt und 100 Wechseln pro Secunde. Der Strom wurde mittels eines Transformators, der von der A. E. G. gewickelt war und eine Uebersetzung von 1:200 lieferte, umgeformt auf die nothwendige höhere Spannung. Der Primärstrom konnte durch einen Widerstand von insgesamt 12 Ohm regulirt werden; bei unseren Versuchen wurde nicht über eine Stromstärke von 25 Amp. bei 20 Volt Spannung hinausgegangen, da der so erzeugte Secundärstrom von 2000—4000 Volt und 0.05—0.15 Amp. sich als ausreichend erwies.

Der Ausgleich der Elektrizität bei den geschilderten Stromverhältnissen erfolgt in Luft nicht in Form einer Funkenentladung, sondern in Form einer Flamme. Die Pole unseres Transformators wurden mit zwei Platinspitzen verbunden und die Letzteren einander allmählich genähert. Bei einer Entfernung von etwa 1 cm entstand eine deutliche Flamme, und im selben Moment stieg die Stromstärke von 5 Amp. auf 20—25 Amp., während die Spannung entsprechend zurückging. Bei der erwähnten Entfernung hat die Flamme eine Höhe von etwa 1 cm; vergrössert man die Entfernung der Elektroden, so wird die Flamme höher, um bei 4 cm Abstand eine Höhe von ca. 8 cm zu erreichen. Der Energieaufwand wächst naturgemäss mit der Entfernung der Elektroden. In der Umgebung der Flamme macht sich schon nach kurzer Zeit ein intensiver Geruch nach Stickstoffdioxyd bemerkbar, während Ozon auch im ersten Moment nach der Entstehung der Flamme niemals wahrgenommen werden konnte. Die Reaction verläuft also ausschliesslich im Sinne der Oxydation des Stickstoffs.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1027 [1897].

Die Stickstoff-Sauerstoff-Flamme bietet einen sehr eigenthümlichen Anblick dar. Ihrer Form nach gleicht sie einem verbrennenden, aus einer schlitzförmigen Oeffnung austretenden Gase. Man kann deutlich 3 Zonen unterscheiden: im unteren Theile bemerkt man ein hell grünlichweiss leuchtendes Lichtband, welches an den Elektroden endet und schwach nach oben gekrümmt ist. Ueber demselben befindet sich eine mit grünlichblauem Licht leuchtende Zone, die bei einem Elektrodenabstand von 4 cm sich etwa zu einer Höhe von 5 cm erhebt, und diese ist umgeben von einer blass gelbbraun leuchtenden Zone, welche den grössten Theil der Flamme bildet. In dem erwähnten Lichtbande dürfte der Ausgleich der Elektrizitäten, in der mittleren Zone die Verbrennung des Stickstoffs zu Oxyd und in der bräunlichen die Verbrennung des Stickoxyds zu Stickstoffdioxyd stattfinden. Die Flamme brennt ohne jedes Geräusch, flackert im Luftzuge wie eine Kerzenflamme und kann bei grösserer Elektrodenentfernung wie eine solche ausgeblasen werden.

Um die Reaction eingehender studiren zu können, haben wir folgende Versuchsanordnung benutzt. In einen mit vier quadratisch angeordneten Tuben versehenen Kolben wurden die beiden Elektroden horizontal eingeführt. Dieselben bestanden aus mit einem Gewinde versehenen, 5 mm dicken Kupferdrähten, in die 2 cm lange und 2 mm dicke Platindrähte eingeschraubt waren. Die Kupferdrähte waren durch luftdicht schliessende Korkstopfen hindurchgeschraubt, eine kleine Messvorrichtung gestattete, den Elektrodenabstand auf einen halben Millimeter genau abzulesen. Der untere Tubus wurde durch ein Glasrohr mit einem Gasometer, der obere mit den Absorptionsgefässen, bezw. den gasanalytischen Apparaten in Verbindung gebracht.

Lässt man nun in diesen Kolben die Flamme sich bilden, so wird der Inhalt nach etwa einer Minute deutlich braun und zwar wird die Farbe um so intensiver, je kleiner die Flamme ist. Es stellt sich schon nach kurzer Zeit ein stationäres Gleichgewicht ein. Wird bei grosser Flamme der Strom plötzlich unterbrochen, so nimmt die Braunfärbung in dem Maasse zu, wie der Gasinhalt sich abkühlt, weil die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd erst bei ziemlich niedriger Temperatur vollständig sich vollzieht. Berthelot, der eine ähnliche Erscheinung beobachtete, nimmt an, dass als Zwischenproduct  $N_2O_3$  auftritt<sup>1)</sup>. Indessen liegt zu einer solchen Annahme kein Grund vor.

#### Vorversuche.

Zunächst wurde festgestellt, wie sich die durch den oben beschriebenen Glasapparat durchströmende Luft ihrer Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 137.

nach verändert, und wieviel Salpetersäure bei einfachster Versuchsanordnung unter möglichster Variirung der Versuchsbedingungen sich bildet. Zu diesem Zwecke wurde, wie gesagt, die Luft aus einem Gasometer durch den Kolben hindurchgeblasen und die Grösse der Flamme, sowie die Gasgeschwindigkeit variirt. Das Reactionsgas wurde durch zwei grosse, mit Glasperlen gefüllte Thürme hindurchgeleitet, durch die während der Versuchsdauer (immer eine Stunde) 200 ccm Wasser circulirten. Das aus den Thürmen entweichende Gas, das übrigens immer noch deutlich nach Stickstoffdioxid roch, wurde im Hempel'schen Apparat mit Pyrogallol analysirt. Zunächst stellte sich heraus, dass die Zusammensetzung des Gasrestes ziemlich constant war und sich mit der Höhe der Flamme und der Geschwindigkeit des Gases nur sehr wenig änderte. Daraus geht ohne Weiteres hervor, dass die in der Zeiteinheit gebildete Salpetersäure proportional ist der Geschwindigkeit des Gastromes. Von zahlreichen Versuchen greifen wir möglichst vollständige und typische Beispiele heraus. Die Gasanalysen wurden alle 15 Minuten ausgeführt und die Menge der gebildeten Salpetersäure durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge festgestellt.

1. Versuch. Elektrodenentfernung: 1.2 cm. Gasgeschwindigkeit: 6.5 L in der Stunde. Die Gasanalysen ergaben: 18.0, 17.3, 18.0, 18.0 Vol.-pCt. Sauerstoff. 0.403 g Salpetersäure.

2. Versuch. Elektrodenentfernung: 1.5 cm. 25.5 Amp. und 9 Volt. Gasgeschwindigkeit: 9 L pro Stunde. Gasanalysen: 18.4, 17.9, 17.9 Sauerstoff. 0.958 g Salpetersäure.

3. Versuch. Elektrodenabstand: 4 cm. 24 Amp. und 18 Volt. 8.75 L pro Stunde. Gasanalysen: 18.8, 18.0, 18.6 Sauerstoff. 0.51 g Salpetersäure.

Dieser Versuch wurde ohne Veränderung der Apparatur fortgesetzt und nur die Gasgeschwindigkeit auf das Doppelte vergrössert und ergab dann:

4. Versuch. 19.2 L Luft pro Stunde. Analysen: 18.0, 18.4, 18.2 Vol.-pCt. Sauerstoff. 1.12 g Salpetersäure.

Diese Versuche zeigen unzweideutig, dass sich beim Durchstreichen der Luft durch die Flamme ein Gleichgewicht herstellt, und zwar derart, dass etwa 3 pCt. des Luftsauerstoffs zur Stickoxydbildung verwendet werden. Dies macht es auch verständlich, dass die Menge der gebildeten Salpetersäure bis zu einem gewissen Grade proportional der Geschwindigkeit des Luftstromes ist.

Es wurde nunmehr eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche ermittelt werden sollte, ob nicht durch Zusatz von anderen Gasen, speciell Halogenen, die Ausbeute vergrössert werden würde. Es zeigte sich jedoch, dass derartige Zusätze die Zusammensetzung des entweichenden Gases nicht merklich verändern. Wir arbeiteten mit Chlor, Brom und Jod in verschiedenen Mengenverhältnissen, erhielten aber immer ein Restgas, welches 17.8 bis 18.5 pCt. Sauerstoff

enthielt. Zu erwähnen ist, dass bei diesen Versuchen mit Halogenen die Platinelektroden sehr stark verstäubten und die Innenwand des Kolbens sich bald mit einer glänzenden Platinschicht überzog. An dieser Stelle sind auch noch einige Versuche anzuführen, welche gemacht wurden, um die Zusammensetzung des Gases in den verschiedenen Zonen der Flamme festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden durch dünne Berliner Porzellanröhren die Gase aus der Flamme direct in die Bürette eingesaugt, aber auch hier wurde ein Sauerstoffgehalt gefunden, der um 18 Vol.-pCt. herum schwankte.

Es entstand nun die Aufgabe, den erwähnten Gleichgewichtszustand möglichst genau zu bestimmen, indem man die in Frage kommende Temperatur feststellte und das Gleichgewicht von zwei verschiedenen Seiten einstellte.

#### Die Temperatur der Flamme.

Wie aus den oben angeführten Stromverhältnissen hervorgeht, muss die Temperatur der Flamme eine sehr hohe sein. Zur Messung derselben wurden zunächst Versuche mit dem Le Chatelier'schen Platin-Platinrhodium-Element gemacht. Die Drähte desselben waren durch passende Porzellanröhren isolirt und die Löhthstelle wurde von oben her in die im Kolben brennende Flamme allmählich eingesenkt. Die Flamme war 9 cm hoch bei einer Elektrodenentfernung von 4 cm (23 Amp., 17 Volt). Im oberen Theil der Flamme zeigte das Thermo-element sofort  $900-1000^{\circ}$  an und in einer Enternung von 2 cm über dem Niveau der Elektroden stieg die Temperatur auf  $1400-1450^{\circ}$ . Das Voltmeter wurde darauf ausgeschaltet und die Löhthstelle des Thermoelements noch tiefer in die Flamme gesenkt, worauf sehr bald Abschmelzen der Löhthstelle eintrat.

Auch bestes Berliner Porzellan schmilzt in der Flamme zusammen. Dies bemerkten wir bei den oben beschriebenen Versuchen, die Gase aus der Flamme abzusaugen: die Oeffnungen der Porzellanröhren schmolzen sehr bald zu. Da derartige Schmelzungen in Flammen immer niedrigere Temperaturen anzeigen, als in derselben wirklich herrschen, so zeigen diese Versuche, dass die Temperatur unserer Flamme jedenfalls über  $1800^{\circ}$  liegt. Ordnet man die Platin-elektroden vertical übereinander an, so schmilzt die obere Elektrode in kürzester Zeit zu einer Kugel zusammen.

Gaben die obigen Versuche auch gewisse Anhaltspunkte über die Temperaturen, so glaubten wir dieselben doch noch vervollständigen zu müssen durch Untersuchungen nach einer anderen Methode. Es diente uns dazu die Dissociation der Kohlensäure; auch in einer Kohlensäure-Atmosphäre bildet sich bei der Entladung eine Flamme, welche schön blau gefärbt ist, und in welcher, wie einige Versuche zeigten, ein Zerfall des Köhlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff

vor sich geht. Das Thermoelement stellte sich beim Einbringen in diese Flamme 2 cm über den Elektroden auf  $1400^{\circ}$  ein, sodass man also annehmen kann, dass die Temperaturen in den Kohlensäureflammen ähnliche sind wie in der Luftflamme. Vollständig würde diese Uebereinstimmung sein; wenn die Leitfähigkeit der Kohlensäure für die Elektrizität dieselbe wäre wie diejenige der Luft, was bestimmt nicht genau zutrifft. Immerhin konnten wir aber hoffen, Vergleichswerthe zu erhalten, die eine Uebertragung der aus der Dissociation der Kohlensäure berechneten Temperatur auf die Versuche mit Luft und Stickoxyd bei entsprechender Elektrodenentfernung und Ampèrezahl gestatten würden.

Bekanntlich hat sich Le Chatelier mit dem Zerfall der Kohlensäure beschäftigt<sup>1)</sup> und eine Tabelle aufgestellt, mittels der bei einem gegebenen Druck aus der Grösse der Dissociation die Temperatur abgeleitet werden kann. Wir verwerteten diese Tabelle in der Weise, dass wir aus den von Le Chatelier für 760 mm Druck angegebenen Dissociationswerthen die für den mittleren Barometerstand in München (715 mm) gültigen Werthe berechneten und die für die dazwischen liegenden Temperaturen geltenden graphisch interpolirten. Aus der so erhaltenen Curve (Abscissen: Temperaturen, Ordinaten: Volumprocente zersetzter Kohlensäure) konnten dann die Temperaturen ohne Weiteres abgelesen werden.

Der Vollständigkeit halber geben wir unsere Ausgangswerthe in einer kleinen Tabelle an:

	Bei $1000^{\circ}$ zersetzt	0.066	Vol.-pCt. $\text{CO}_2$
Druck	» $1500^{\circ}$ »	0.82	» »
0.94 Atm.	» $2000^{\circ}$ »	4.2	» »
	» $2500^{\circ}$ »	20.4	» »

Bei Durchführung der Versuche wurde derselbe Rundkolben verwendet, wie bei den Vorversuchen mit Luft, und zunächst in der Weise verfahren, dass man das Kohlendioxyd den Kolben langsam passiren liess. Das austretende Gas wurde in eine mit Kalilauge beschickte Hempel-Pipette eingeleitet, deren Gewicht man vorher bestimmt hatte, und die nicht zersetzte Kohlensäure durch Schütteln absorbirt. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis sich etwa 70—100 ccm Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch angesammelt hatten, was  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. dauerte. Dann wurde zurückgewogen, um die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, und das Gas mittels Pyrogallol bezw. Kupferchlorür analysirt.

Die ersten Versuche ergaben viel zu kleine Werthe; es wurden gefunden 0.69—1.23 Vol.-pCt. dissociirter Kohlensäure, was Temperaturen von  $1450$ — $1600^{\circ}$  entsprechen würde. Dann wurde pro-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 2, 782.

birt, das Kohlendioxyd aus einer feinen Spitze direct durch die Flamme durchzublasen, allein die so erhaltenen Werthe waren noch viel niedriger als die oben angegebenen. Die höchsten, also den richtigen am nächsten kommenden, Dissociationswerthe, erhielten wir, wenn das Kohlendioxyd etwa eine Viertelstunde lang in dem Kolben der Wirkung der Flamme ausgesetzt und dann etwa die Hälfte des Gases durch nachströmende Kohlensäure in die Pipette gedrängt wurde. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation konnten genügende Mengen des Gases untersucht werden. Wir erhielten auf diese Weise die folgenden Werthe:

Elektrodenentfernung:	0.4 cm <sup>1)</sup>	1 cm	1.5 cm	3.5 cm
Volt:	5	8	12	20
Ampère:	16 – 15	15	15	17
Vol.-pCt. CO <sub>2</sub> zersetzt:	1.1 <b>1.95</b>	2.14 2.2 <b>2.6</b>	<b>2.4</b> 2.35	<b>1.2</b>
Daraus die Temperatur:	1740° (?)	1825°	1800°	1590°

Wie man sieht, schwanken die Werthe innerhalb ziemlich weiter Grenzen; wir verwenden zur Temperaturberechnung selbstredend die höchsten gefundenen Werthe, dabei bemerkend, dass auch diese noch zweifellos Minima sind. Die wirkliche Temperatur der Flamme wird mehrere 100° höher liegen können, da ja beim Austritt der Gase aus der Flamme in gewissem Umfang wiederum Association eintritt.

Da die Kohlensäureversuche unter genau denselben Umständen durchgeführt wurden wie die Luftversuche, so können die erhaltenen Werthe sehr wohl als Grundlage zu weiterhin anzustellenden Rechnungen dienen.

Dass bei sehr grosser Flamme die Temperatur niedriger gefunden wurde, erklärt sich wohl daraus, dass die entwickelte Wärmemenge ein sehr viel grösseres Gasvolumen zu erhitzen hat; theoretisch ist die Wärmemenge proportional dem Quadrat der Stromstärke und proportional der Länge der Funkenstärke und umgekehrt proportional dem Querschnitt der Flamme.

#### Quantitative Versuche mit Luft.

Damit obige Temperaturmessungen für unsere Luftversuche verwerthet werden konnten, mussten die Letzteren unter analogen Bedingungen und zwar so ausgeführt werden, dass man eine möglichst vollständige Einstellung des Gleichgewichtes erwarten konnte. Wir sind bei diesen länger dauernden Versuchen nur bis zu 15 mm Elektroden-Entfer-

<sup>1)</sup> Siehe weiter unten.

nung gegangen, weil bei Anwendung sehr grosser Flammen, welche die Wandungen des Ballons bespülen, die Letzteren namentlich beim Abkühlen sehr leicht springen. Die Ballons, welche 1 L fassten, wurden mit trockner Luft gefüllt, Letztere 15—20 Min. der Wirkung der elektrischen Flamme ausgesetzt, dann der Inhalt in folgender Weise analysirt: Nach Einstellung des Gleichgewichtes saugte man etwa 100 ccm des Reactionsgases in eine mit reinem Quecksilber gefüllte Bürette und zwar so, dass man in den Kolben Luft nachströmen liess und einen Unterdruck möglichst vermied. Letztere Vorsichtsmaassregel musste angewendet werden, weil die Dichtungen der vier Tuben des Kolbens nach längerer Erhitzung zu wünschen übrig liessen. Dann wurde schnell in einer Kalipipette das Stickstoffdioxyd aus dem Gase entfernt, und in dem Rückstande mit Pyrogallol der Sauerstoff bestimmt.

Diese Analyse des Gasrückstandes gab die zuverlässigsten Werthe und die Grundlagen für unsere Rechnungen; die directen Bestimmungen des Stickstoffdioxydes dienten nur zur Controlle; sie stimmten meist mit den aus dem Sauerstoffgehalt berechneten befriedigend überein. Aus einer grösseren Reihe von Versuchen, deren Anführung im Einzelnen zu weit führen würde, greifen wir diejenigen heraus, welche die höchsten Werthe für Stickoxyd gaben, wobei wir annehmen, dass bei diesen der dauernde Zustand am besten erreicht war. Die Schwankungen in den einzelnen correspondirenden Versuchen gingen bis zu 30 pCt., weil es bei unserer Versuchsanordnung sehr schwierig war, das Gas dem Kolben zu entnehmen, ohne dass etwas Luft nachströmte.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle niedergelegt:

Versuchsnummer . . . . .	1	2	3
Elektroden-Entfernung . . . . .	0.4	1.0	1.5
Volt . . . . .	5.2	11.0	11.0
Ampère . . . . .	15.0	15.0	16.5
Zusammensetzung des Gases nach } O . . .	15.8	17.8	18.3
Absorption des NO <sub>2</sub> (Vol.-pCt.) } N . . .	84.2	82.2	81.7
Umgerechnet } NO . . . . .	6.7	4.3	3.7
auf } O . . . . .	17.5	19.0	20.0
(Vol.-pCt.) } N . . . . .	75.8	76.7 <sup>1)</sup>	76.3
	100.0	100.0	100.0

<sup>1)</sup> Diese Zahl müsste etwas kleiner sein. Doch liegt der Unterschied innerhalb der Analysenfehler.



Bei der weiter unten folgenden Discussion werden wir nur die Werthe von Versuch 2 und 3 berücksichtigen. Die Menge des bei kleinstem Elektrodenabstand gebildeten Stickoxydes ist nämlich auffallend gross, und wir vermutheten zunächst, dass dieser hohe Werth einer Entmischung zuzuschreiben sei. Indessen ist auch zu bedenken, dass in der kleineren Flamme die Temperatur höchst wahrscheinlich höher ist als in der grossen; das Volumen der bei 1 cm Elektrodenabstand entstehenden Flamme ist unserer Schätzung nach wenigstens 20–30 Mal so gross als das der bei 4 mm Abstand sich bildenden, während der Energieaufwand in letzterem Falle (78 Watt) nur etwa halb so gross ist wie in ersterem (165 Watt). Bei sehr grosser Flamme (3.5 cm Abstand) sinkt die Ausbeute an Stickoxyd ja auch bedeutend. Auch werden bei kleiner Funkenstrecke die Elektroden spitzen hell weissglühend, bei grosser dagegen kaum rothglühend.

Sicher ist der Werth von Versuch 1 mit einer Unsicherheit behaftet, weil bei kleiner Flamme die Durchmischung des Gases im Kolben nur langsam von statten geht. Dies bemerkten wir deutlich bei Versuchen mit Kohlensäure wo sich das Gleichgewicht so langsam einstellte, dass wir auf Temperaturbestimmungen nach dieser Methode verzichteten.

#### Versuche mit Stickoxyd.

Wenn die oben gefundenen Zahlen einem Gleichgewichte entsprechen, so müssen dieselben annähernd wiedergefunden werden, wenn man Stickoxydgas solange der Einwirkung der Flamme aussetzt, als noch Reaction stattfindet. Die jetzt zu beschreibenden Versuche bezweckten diese Einstellung des Gleichgewichtes in umgekehrter Richtung. Das verwendete Stickoxyd wurde nach Thiele's Verfahren in dessen Apparat aus Natriumnitrit und salzsaurer Eisenchlorürlösung hergestellt und solange durch den Glasballon geleitet, bis der Inhalt völlig farblos, also die Luft aus demselben verdrängt war. Dann verschloss man, liess die Flamme eine bestimmte Zeit, mindestens eine halbe Stunde lang einwirken und verfuhr bei der Gasentnahme und der Analyse, wie oben bei der Luft angegeben. Die Zersetzung des Stickoxyds erfolgt bei grossem Elektrodenabstand sehr schnell, bei kleinem langsam. Die entstehende Flamme ist zunächst sehr voluminös, mindestens doppelt so gross als in Luft und leuchtet zuerst durch das entstehende Stickstoffdioxyd hindurch mit schönem blutrothem Licht. Bei einigen Versuchen erfüllte sie im ersten Moment den ganzen oberen Theil des Glaskolbens. Später schrumpft sie zusammen, der Kolbeninhalt wird heller, und am Schluss hat man dieselbe Erscheinung wie oben bei Luft beschrieben. Wenn die Flamme in der Stickoxydatmosphäre sich bildet, so sinkt die Spannung im Primär-

strom fast auf Null, während die Stromstärke eine unverhältnismässig hohe ist. Erst wenn die tiefbraune Färbung im Ballon zurückgeht, die Zusammensetzung des Gasgemenges also dem Gleichgewicht sich nähert, nimmt die Spannung wieder messbare Werthe an. Daraus folgt, dass das zerfallende Stickoxyd den Strom sehr gut leitet. Die Temperatur des Kolbeninhaltes erhöht sich bei der exothermen Reaction sehr viel schneller als bei den Luftversuchen. Dies bewirkte eine Störung, welche den Werth der Versuche etwas beeinträchtigt; es wurde nämlich eine gewisse Menge Gas durch die Korke, in welchen die beweglichen Elektroden sassen, herausgepresst und dafür nachher beim Zusammenschumpfen der Flamme etwas Luft eingesogen. Wir konnten diesen Uebelstand leider nicht ganz vermeiden, denn die Metallelektroden werden im Innern des Kolbens glühend und erwärmen sich an den Stellen, wo sie in den Tubus des Kolbens eingeschraubt werden, auf mehrere Hundert Grad. Da wir an der Verstellbarkeit der Elektroden festhalten mussten, so konnten die Korkstopfen nicht gut durch ein anderes Material ersetzt werden. Uebrigens hat, wie wir sogleich sehen werden, der kleine Ueberschuss an Stickstoff auf das Resultat keinen schädlichen Einfluss.

Im Nachfolgenden geben wir eine Reihe von Versuchen mit vollständigen Gasanalysen an.

Versuchsnummer . . . . .		4	5	6	7
Elektrodenentfernung . . . . .		0.4 cm	1.0 cm	1.5 cm	3.5 cm
Volt . . . . .		4	5.5	6.7	16
Ampère . . . . .		16	16	17	18.5
Zusammensetzung des Gases (Vol.-pCt.)	{ NO <sub>2</sub> . . . .	5.2	4.6	4.7	1.3
	{ O . . . .	39.1	31.9	42.5	45.7
	{ N . . . .	55.7	63.5	52.8	53.0
Umgerechnet auf m (Vol.-pCt.)	{ NO . . . .	5.0	4.5	4.6	1.3
	{ O . . . .	40.7	33.4	43.8	46.1
	{ N . . . .	54.3	61.1	51.6	52.6
		100.0	100.0	100.0	100.0

Zu bemerken ist noch, dass für die Zahlen obiger Tabelle die niedrigsten für Stickoxyd gefundenen Werthe eingetragen sind, und die angegebenen Gleichgewichte sich erst eingestellt hatten, nachdem die Flamme auf das Gas mindestens eine halbe Stunde eingewirkt hatte. Häufig wurden die Versuche auch eine Stunde lang fortgesetzt. Auch in diesem Falle hat der Versuch No. 4 bei 4 mm Elektroden-

entfernung wegen mangelhafter Durchmischung des Gases wahrscheinlich unrichtige Werthe für das Stickoxyd ergeben und kam deshalb bei den Rechnungen nicht in Frage.

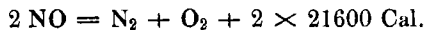
Das stark endothermische Stickoxydul muss sich in der Flamme ebenso verhalten, wie zwei Volume Stickstoff und ein Volum Sauerstoff, also eine Menge Stickstoffdioxyd liefern, welche nur wenig abweicht von der mit Luft erhaltenen. Eine Reihe von Versuchen bestätigte dieses und ergab zugleich, dass auch in diesem Falle die Aenderung der Zusammensetzung mit dem Elektrodenabstand in demselben Sinne erfolgt, wie bei den schon besprochenen Fällen. Die Resultate sind hier unten tabellirt.

	14 Amp. 4.5 Volt 1 cm	13 Amp. 7 Volt 1.5 cm	14 Amp. 9 Volt 2 cm	12 Amp. 12 Volt 3 cm
Vol.-pCt. NO <sub>2</sub> . . .	4.85	3.02	1.48	1.44

#### Theoretisches.

Der Wechselstromlichtbogen stellt einen heissen Raum dar, der von einem kalten umgeben ist. Bei allseitig geschlossenem Kolben strömt das reagirende Gasgemenge von unten ein und setzt sich in der Flamme in das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht. Beim Verlassen der Flamme werden die Gase schnell abgekühlt und verbleiben in einem abgeschreckten Zustande. Sie sinken sodann an der Kolbenwand herunter und werden in die Flamme wieder eingesaugt. Schliesslich wird der ganze Kolbeninhalt die Zusammensetzung haben, welche der Temperatur der Flamme entspricht. Die Verhältnisse entsprechen also Deville's heisskalter Röhre, welche mit einer Funkenröhre verglichen werden kann. Man erhält in einer solchen nach Deville<sup>1)</sup> aus Stickstoff und Wasserstoff etwa 3 pCt. Ammoniak, ebenso werden von Ammoniak 97 pCt. zersetzt. Es stellt sich ein Gleichgewicht her, das der hohen Temperatur der Funkenstrecke ungefähr entspricht.

In unserem Falle verläuft die Reaction nach der Gleichung:



Die zweite Reaction, die Oxydation des Stickoxydes zu Stickstoffdioxyd durch überschüssigen Sauerstoff, können wir vernachlässigen, weil die Zersetzung des Stickstoffdioxys in der Flamme praktisch vollständig ist.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 60.

Das Gleichgewicht ist gegeben durch die Formel:

$$K = \frac{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}{(C_{NO})^2},$$

wo die indicirten C Concentrationen sind, die in unserem Fall Volumprocenten entsprechen. Das Gleichgewicht ist unabhängig vom Druck und verschiebt sich bei steigender Temperatur in dem Sinne, dass die Concentration von Stickoxyd zunimmt, da diese Bildung des Letzteren endotherm verläuft. Wir nehmen an, dass die Wärmetönung unabhängig ist von der Temperatur, weil die spezifische Wärme von Stickoxyd wahrscheinlich dieselbe Function der Temperatur ist, wie die der anderen idealen Gase. Wie aus obiger Formel hervorgeht, ist  $C_{NO}$  am grössten bei gleichen Concentrationen von Sauerstoff und Stickstoff.

Die im vorigen Capitel beschriebenen Versuche liefern bei der Berechnung die in der folgenden Tabelle niedergelegten Werthe für die Constante:

Nach Versuch	ergiebt sich K	Mittel	Funkenstrecke	Temperatur
5 2	100.8 78.8	89.8	1 cm	1825
6 3	126.5 111.4	119	1.5 cm	1800
7	1426	1426	3.5 cm	1590

Die Uebereinstimmung der paarweise berechneten K-Werthe ist eine gute zu nennen. Die Aenderung der K-Werthe mit der Temperatur verläuft entsprechend der Theorie, sodass wir die erhaltenen Zahlen als Grundlagen zu weiteren Rechnungen glauben benutzen zu können<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach der van 't Hoff'schen Formel:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{q}{RT^2},$$

$$\text{bez. } q = -\frac{4 \cdot 584 (\log k_2 - \log k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

lässt sich die Wärmetönung bei der Stickoxydbildung zurückrechnen. Sie ergiebt sich aus den beiden ersten Mittelwerthen zu  $-98210$  cal., aus den beiden letzten zu  $-90920$  cal. Wir finden also das Doppelte des wahrscheinlich richtigen Werthes. Da zur Berechnung Differenzen von Temperaturen verwendet werden, deren Messung schwierig ist und nicht sehr genau sein kann, so ist der durch die mangelnde Uebereinstimmung angedeutete Fehler nicht so krass, wie es den Anschein hat.

Wir haben oben gesehen, dass die Stickoxydausbeute bei kleiner Flamme sehr viel höher ist, nämlich 6.7 Vol.-Proc. beträgt, und wir glauben dies der in der kleineren Flamme herrschenden höheren Temperatur zuschreiben zu dürfen. Berechnet man aus jenem Versuch 1 die Constante, so kommt man auf die Zahl 29.55, die es nun gestattet, mit Hilfe der in der Anmerkung angeführten van 't Hoff'schen Formel die Temperatur der Flamme zu berechnen. Die Bildungswärme für 2 NO wurde zu  $-43200$  cal. angenommen. Dann ergibt sich mit  $K = 119$ , für  $t = 1800^\circ$  für die Temperatur der kleinen Flamme  $2120^\circ$ . — Auch am Niagara scheint man bei kleiner Flamme bessere Resultate erhalten zu haben. Allerdings ist die Bemerkung der Patentbeschreibung, dass der Nutzeffect mit abnehmenden Ampères wächst, bis der Bogen in einen Funken entartet, schwer verständlich.

Wir erwähnen noch ausdrücklich, dass wir die Reaction als reine Wärmewirkung auffassen, wie dies ja auch durch unsere Versuche mit Kohlensäure sehr wahrscheinlich gemacht wird. Wir können daher auch nicht glauben, dass durch Anwendung von Gleichstrom die Ausbeute principiell geändert wird. Wenn am Niagarafall mit Gleichstrom bessere Resultate erzielt wurden, so liegt dies wohl daran, dass bei diesen Versuchen mehr Energie bezw. höhere Temperaturen in Anwendung gekommen sind.

Eine interessante Rechnung, die sich auf Grund der erhaltenen K-Werthe ausführen lässt, ist die der

#### Oekonomie des Verfahrens.

Wir legen zu Grunde den Werth  $k = 119$  bei 1800 und ein Verhältniss  $\frac{C_{N_2}}{C_{O_2}} = 4$ , wie es in der Luft gegeben ist. Die Concentration  $C_{NO}$  ist dann 3.6 Vol.-Proc., und es ergeben sich für den Wärmeverbrauch folgende Beträge:

30 g Stickoxyd verbrauchen zur Bildung . . . . .	21 600 cal.
Und zur Erwärmung auf $1800^\circ$ , da die mittlere Molekularwärme von Stickoxyd (oder $O_2$ oder $N_2$ ) bei constantem Druck zwischen $0^\circ$ und $1800^\circ = 7.67$ cal. ist (nach der Formel $C_p = 6.5 + 0.001 T$ ) <sup>1)</sup> $7.67 \times 1800 =$ . . . . .	13 800 cal.
Gleichzeitig werden $30 \cdot \frac{96.4}{3.6}$ g Luft um $1800^\circ$ erwärmt. Das sind	
804 g Luft. Nimmt man das Molekulargewicht der Luft zu 29 an, so hat man 27.7 Moleküle. Diese brauchen zur Erwärmung: $27.7 \times 13800 =$ . . . . .	382 260 cal.
	Summa 417 660 cal.

<sup>1)</sup> Nernst, Lehrb. der theor. Chem. 3. Aufl. S. 49.

Ueberraschend ist der grosse Energieaufwand zur Erwärmung der nicht in Reaction tretenden Luft, der etwa 16 Mal so gross ist wie die Bildungswärme des Stickoxydes. Durch ein Gegenstromprincip liesse sich dieser Energieaufwand, wie leicht ersichtlich, auf etwa die Hälfte vermindern.

Obige Energiemenge von 417 660 cal. entspricht 1 423 500 Wattsecunden = 0.3954 Kilowattstunden; sodass also theoretisch zur Herstellung von einem Grammmolekulargewicht (63 g) Salpetersäure nöthig wären rund 0.4 Kilowattstunden gleich etwa einer halben Pferdekraftstunde. Rechnen wir die Pferdekraftstunde zu 2 Pfennig, so käme nach obiger Rechnung das Kilo Salpetersäure auf 16 Pfennig zu stehen. Andererseits schwankt der augenblickliche Marktpreis für 100 Kilo 50-procentiger Salpetersäure um 35 Mark; das macht 70 Pfennig pro Kilo Salpetersäure.

Man sieht aus dieser Gegenüberstellung, dass eine Concurrenz der nach dem elektrischen Verfahren hergestellten Salpetersäure mit der aus Chilisalpeter gewonnenen immerhin nicht ganz ausgeschlossen erscheint. Es ist selbstverständlich, dass in der Praxis der oben berechnete Preis von 16 Pfennig pro Kilo sehr modificirt werden wird.

Einerseits kann man durch ein Gegenstromprincip den Energieaufwand herabsetzen und die Stromkosten durch Ausnutzung grosser Wasserkräfte verbilligen; auch die Verwendung gleicher Theile Stickstoff und Sauerstoff wird einen Vortheil darbieten: nach der Formel:

$$K = \frac{C_{N_2} \times C_{O_2}}{(C_{NO})^2}$$

berechnet sich  $C_{NO}$  zu 4.6 Vol.-Proc., wenn wir für  $t = 1800^0$

$K = 119$  setzen und  $\frac{C_{N_2}}{C_{O_2}} = 1$  angenommen wird; d. h. mit anderen

Worten, dieselbe Temperaturerhöhung, welche in Luft die Bildung von 3.6 Vol.-Proc. NO veranlasst, bewirkt in einem Gemisch von gleichen Theilen Stickstoff und Sauerstoff Bildung von 4.6 Vol.-Proc. NO. Die aufzuwendende Energie für die Gewichtseinheit ist dann kleiner und ergibt sich:

Bildung von 30 g NO . . . . .	21 600 cal.
Erwärmung von $0^0$ auf $1800^0$ . . . . .	18 800 »
Erwärmung von $30 \cdot \frac{95.4}{4.6}$ g ( $N_2 + O_2$ ) mit dem Molekulargewicht	
30 von $0^0$ auf $1800^0$ . . . . .	287 000 »
	Summa: 327 400 cal.
	= 0.31 Kilowattstunden.

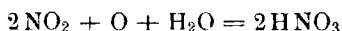
Die Energieersparniss beträgt also gegenüber dem Luftverfahren 25 pCt. Ob unter diesen Umständen die Anreicherung der Luft an

Sauerstoff durch Luftverflüssigung sich lohnt, ist eine Frage, die die Technik zu entscheiden hat. Schliesslich sei noch bemerkt, dass weitere Steigerung der Temperatur durch Erhöhung der Stromstärke und Verkleinerung der Flamme ökonomisch günstig sein würde.

Um möglichst vollständiges Gleichgewicht zu erzeugen, müsste man dabei wahrscheinlich so verfahren, dass man die Luft eine Reihe von kleinen Flämmchen nach einander passiren lässt, wie das am Niagarafall ja auch thatsächlich geschieht. Warum man dort die Elektroden parallel schaltet und nicht hinter einander, vermögen wir nicht recht einzusehen. Energieverlust ist bei dieser Schaltung nicht zu befürchten, und es hat dieselbe den Vortheil, dass das Abreissen einzelner Bögen sicher vermieden wird.

Ist also einerseits die Möglichkeit gegeben, dass die Technik die von uns berechneten Kosten noch erniedrigt, so ist doch auch zu bemerken, dass eine Reihe von Umständen das Verfahren wesentlich vertheuert. Vor Allem kann die Technik bei Anwendung so hoher Spannungen nicht ohne Stromverlust arbeiten. Sehr schwierig dürfte es ferner sein, die Luft gerade so schnell durch die Flamme zu führen, dass beim Austritt das Gleichgewicht eben erreicht ist. Unsere Vorversuche, welche Proportionalität zwischen Gasgeschwindigkeit und Menge des gebildeten Stickoxydes gaben, zeigen, dass bei denselben die Luftgeschwindigkeit kleiner war als die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Das Ausblasen der Flamme bei zu starkem Luftstrom beruht darauf, dass mehr kaltes Gas zuströmt als der Strom in der Zeiteinheit auf die hohe nothwendige Temperatur erwärmen kann. Wie diese Verhältnisse sich in der Praxis gestalten, entzieht sich unserer Beurtheilung

Auch die Verarbeitung des Stickstoffoxydes zu Salpetersäure ist nicht einfach und mit Kosten verknüpft, die in obiger Berechnung nicht zugezogen sind. Die Umsetzung mit warmem Wasser nach der Gleichung



wird wohl nicht mehr ganz glatt vor sich gehen, wenn die Concentration der Salpetersäure einen gewissen Grad erreicht hat. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb man am Niagarafall jetzt das Stickstoffdioxid mit Schwefelsäure absorhirt und die nitrose Säure weiter verarbeitet<sup>1)</sup>.

Wenn es sich um die Darstellung von Nitraten zu Düngezwecken handelt, so dürfte einstweilen an eine Concurrenz mit dem Chilisalpeter schwerlich zu denken sein. Zudem liefert das elektrische Verfahren ein Gemenge von gleichen Theilen Nitrat und Nitrit, dessen

<sup>1)</sup> Bradley und Lovejoy, Am. Pat. 709867 und 709868.

Verwendbarkeit fraglich ist und dessen Oxydation zu reinem Nitrat sich sehr schwierig gestalten würde.

Zum Schlusse bemerken wir noch, dass im hiesigen Laboratorium auch Versuche mit comprimierter Luft gemacht worden sind, die ziemlich vielversprechend ausfielen. Es wurde dazu ein eisernes Gefäss benutzt, welches den am Niagarafall benutzten Gefässen nachgebildet war. Die Elektroden waren durch dicke Porzellanspulen geführt und fest in die Wandungen eingekittet, und es wurde die trockne Luft mit einer Druckpumpe direct eingepumpt. Bekanntlich nimmt die Leitfähigkeit der Luft mit steigendem Drucke rasch ab, was sich bei unseren Versuchen in der Weise bemerklich machte, dass das Abreissen der Flamme bei gleichem Energieaufwand bei viel geringerem Elektrodenabstand erfolgte, als bei Atmosphärendruck. Bei 16 Volt und 18 Ampère beträgt bei unserem Luftdruck (715 mm) der äusserste Abstand 3.5 cm. Bei einem Druck von 1.4 Atm. reisst die Flamme bei gleichen Stromverhältnissen schon bei 1 cm Entfernung ab. In unserem Apparat befanden sich die Elektroden unverrückbar in diesem Abstände, und die Stromstärke musste auf 20 Amp. erhöht werden, um die Flamme zu erhalten. Die Analyse der aus dem Druckapparat austretenden Gase ergab ähnliche Resultate, wie bei gewöhnlicher Luft; es waren 3—4 pCt. Sauerstoff verbraucht worden. Doch konnte die Geschwindigkeit des Luftstromes wesentlich erhöht werden, und es gelang uns, die Ausbeute an Salpetersäure auf das Dreifache zu steigern: 3.5 g gegen 1.2 g Salpetersäure pro Stunde. Es genügt aber auch dieses Resultat nicht, um das Verfahren ohne Weiteres technisch verwendbar zu machen, und es werden viele empirische Versuche über Luftgeschwindigkeit, Druckverhältnisse, Anzahl und Grösse der Flammenbögen nöthig sein, um das Verfahren brauchbar zu gestalten. Diese Versuche auszuführen, lag nicht im Rahmen unserer Untersuchung, die nur den Zweck hatte, eine wissenschaftliche Unterlage zu schaffen.

Den Studirenden Geitz und Fr. Fraunberger, die uns bei der Ausführung der Versuche, speciell den Gasanalysen, auf's eifrigste unterstützten, möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.