

Der Vorgang ist also auch hier monomolekular.

Das Verhältniss η hat nun einen auffallend niedrigen Werth, aus welchem sich die Zusammensetzung des Gases zu 10.5 pCt. CO und 89.5 pCt. CO₂ berechnet. Mit Rücksicht auf die Forderung der Thermodynamik und das Ergebniss der bei höheren Temperaturen erhaltenen Resultate, die eine geringe Abhängigkeit des Verhältnisses von der Temperatur ergaben, giebt diese Abweichung zu denken.

Wir können sie uns nur so erklären, dass ein anderes Oxyd als bei höheren Temperaturen mit dem Gasgemenge und dem Metall im Gleichgewicht steht. Welches Oxyd das ist, wird sich allerdings kaum feststellen lassen. Ist diese Annahme richtig, so muss zwischen den Temperaturen 360° und 445° ein Umwandlungspunkt liegen.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die bei diesem Versuch nach 20 Stunden erhaltene Druckabnahme fast dem Endwerthe des bei der gleichen Temperatur angestellten Nickelversuches gleich kommt. Während wir dort eine Druckabnahme von ca. 45 pCt. beobachteten, haben wir hier 43 pCt. Die Druckabnahme erfolgte bei Abbruch unseres Versuches so langsam, dass es fast den Anschein gewinnt, als strebte der Druck einem bestimmten, in der Nähe befindlichen Endwerth zu.

Wir halten es zunächst für nicht ausgeschlossen, dass dieser scheinbare Stillstand der Reaction durch eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit bedingt ist; die Vorsicht gebietet aber, die Resultate eines lange Zeit fortgesetzten Dauerversuches abzuwarten, ehe man weitere Schlüsse zieht.

Auch die übrigen Metalle werden sich in ihrem Verhalten dem Kohlenoxyd gegenüber in zwei Gruppen scheiden lassen. Die edleren werden sich dem Nickel an die Seite stellen und nur Spaltung des Gases bewirken, während die unedleren, z. B. Mangan, ganz wie Eisen reagiren werden.

241. F. von Lepel: Die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrische Entladungen.

(Eingegangen am 7. April 1903.)

Die im Jahre 1897 von mir, diese Berichte 30 [1897], S. 1027, über diesen Gegenstand beschriebenen Versuche sind zwar noch zu keinem Abschluss gekommen, aber die kürzlich, diese Berichte 36 [1903], S. 438, erschienene Arbeit der HHrn. W. Muthmann und H. Hofer über denselben Gegenstand und die Veröffentlichungen der Atmo-

spheric Products Co. am Niagara geben mir Veranlassung, über meine Untersuchungen das Nachstehende kurz mitzuthellen.

Wenn die HH. Muthmann und Hofer bei ihren Versuchen die sogenannte Funkenentladung nicht beibehielten, sondern auf die Benutzung des Flammenbogens übergingen, so ist dies doch wohl eine ähnliche Entladungsform wie die von mir a. a. O. empfohlene Funken-Aureole, nur stärker. Man wird im Uebrigen leicht erkennen, dass diese Forscher und ich im allgemeinen, wie sie es selbst bestätigen, zu denselben Ergebnissen gelangt sind, obwohl auf ganz verschiedenen Wegen. Ich fasse das Gemeinsame dahin zusammen:

1. Nicht Funkenentladung, sondern Flamme. — 2. Die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffdioxid ist erst bei ziemlich niedriger Temperatur vollständig; ich vermeide meinerseits zu hohe Temperaturen (Messung leider unmöglich). — 3. Hier wie dort ist die kurze Zeitdauer der Entladungswirkung auf die Luft als zweckmässig erkannt, hier wie dort Benutzung von Absorptionsthürmen — 4. Beiderseits wird betont, die Luft dem »Gleichgewicht« entsprechend einzuleiten, bezw. den Luftstrom sorgfältig zu reguliren. — 5. Während die genannten Herren mit der in kleinen Flammen herrschenden höheren Temperatur eine grössere Ausbeute erhielten, zeigte ich experimentell, dass kürzere Aureolen-Funken eine bessere Wirkung als lange haben.

Indessen glaube ich noch etwas weiter gehen und auch auf die polaren Unterschiede der Elektroden hinweisen zu dürfen. Die HH. Muthmann und Hofer haben mit hochgespanntem Wechselstrom, ich dagegen mit Gleichstrom gearbeitet¹⁾. Dabei fand ich, dass eine Auswahl des Elektrodenmaterials nöthig ist, und die Nichtbeachtung der richtigen Stromrichtung zu Versuchsfehlern führen kann. Ebenso glaube ich, dass die in den Entladungs-Apparat eingeführte Flüssigkeit von Einfluss auf die Ausbeute an Salpetersäure ist.

Daher gestatte ich mir, unter Bezugnahme auf meine frühere Publication, Folgendes mitzuthellen.

Zunächst bemerke ich, dass sich die Zeitdauer der Flammenwirkung auf die Luft in doppelter Weise beliebig verändern lässt. Man kann, wie es am Niagara auch geschieht, durch Rotation der Anoden mehrfache Flammenbahnen in demselben Entladungsraum entstehen, die Bahn gleichsam auseinander zerren lassen, oder man stellt mit Hülfe eines rotirenden Strom-Vertheilers an mehreren Stellen eines oder verschiedener Entladungsräume kurz hintereinander Aureolen her, Vorrichtungen, die ich seit Jahren benutze²⁾.

¹⁾ Auch am Niagara arbeitet man mit Gleichstrom.

²⁾ Auf diese mehrfachen, durch mechanische Vorrichtungen entstehenden »Funken«-Strecken und ihren Nutzen habe ich meines Wissens zuerst aufmerksam gemacht, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 46, 322 [1892].

Nicht ohne Einfluss ist im ersten Falle die Rotationsgeschwindigkeit der Anode:

a) zweiarmige Anode: Rotation	4	16	64 p. Sec.
Ausbeute	1.57	5.04	3.15 pCt. Säure
	—	4.4	3.15 » »
b) vierarmige Anode: Rotation	2.5	2.2	1.36 » »
Ausbeute	1.83	—	1.33 » »

Die doppelte Zahl von Entladungsgelegenheiten ist bei b) wohl für den hiesigen Apparat zu gross. Ueberhaupt ist die zweckmässige Geschwindigkeit für jeden Apparat erst zu ermitteln. Ebenso ist von Fall zu Fall zu probiren, auf wieviel Entladungsräume sich der Strom noch mit Erfolg vertheilen lässt.

I.

Nun ist bei allen Anordnungen die Anode am besten eine Spitze, die Kathode eine Fläche. Es verbrauchten z. B. bei der Combination a) (+ Kupferspitze und — Kohle) und b) (+ Zinkspitze und — Aluminiumblech)

	1. Versuch	2. Versuch
a) wenn Kohle negativ 2 ccm Probeflüssigkeit	10.1	14.8 ccm Indigo.
» » positiv 2 » »	6.8	10.5 » »
b) wenn Zink positiv 2 » »	19.0	68.0 » »
» » negativ 2 » »	8.0	15.0 » »

Bei den oscillirenden Entladungen der Kleist'schen Flaschen wechselt die Polarität, die Ausbeute nimmt ab. Beispielsweise ergab sich nach halbstündiger Probenahme:

2 ccm Probeflüssigkeit verbrauchten			
	ohne Kleist'sche Flasche	15 18 23 ccm Indigo.	
	mit » »	16 10 9 » »	
oder mit rotirender Anode ohne » »		1.82 pCt. Säure	
	mit » »	0.9 » »	
	wieder ohne » »	1.89 » »	

Demnach erscheint die Anwendung oscillirender Entladungen als unvortheilhaft, und man ist unzweifelhaft zur Berücksichtigung der Polarität gezwungen. Man wird deshalb m. E. bei Elektroden von verschiedenem Material mit Wechselströmen nicht die Ausbeute wie mit Gleichstrom-Transformatoren erreichen können.

II.

Wenn aber das Elektrodenmaterial von Einfluss auf die Salpetersäuregewinnung ist (vergl. meine Versuche, diese Berichte a. a. O.), so ergibt sich daraus die Nothwendigkeit, die zweckmässigste Combination durch Versuche zu finden. Von Einfluss ist dabei auch die

Flüssigkeit, welche die Vorrichtungen passirt, und dadurch entstehen ausserordentlich viele Versuchsreihen.

So waren in einer solchen Kupfer (+), Kohle (—) und 2.5-procentige Schwefelsäure verwendet, und es hatte sich eine Salpetersäure von 4.09 pCt. nachweisen lassen. Bei gleichen Stromverhältnissen, aber nach Vertauschung der Elektroden, zeigte sich nun Folgendes:

Anode	Kathode	Säure pCt.	Anode	Kathode	Säure pCt.	Anode	Kathode	Säure pCt.
Zn	Kohle	3.09	Fe	Kohle	2.39	Pt	Kohle	3.78
	Al	2.36		Pb	2.33			1.61
	Pb	2.99		Cu	1.70			1.63
	Fe	1.51		Zn	1.00		Braunstein	3.81
	Cu	2.04		Pt	1.51			
	Pt	1.26		Au	1.60			
	Au	3.97		Ag	1.54			
	Ag	3.78		Braunstein	2.64			
	Sn	3.10						
	Braunstein	3.21						

Mit diesen Combinationen ist im Vergleich zu Kupfer-Kohle nichts gewonnen; man erkennt aber, dass recht bedeutende Unterschiede vorliegen.

Für die vergleichenden Versuche über den Vortheil der Zufuhr gewisser Flüssigkeiten behielt ich Kupfer und Kohle bei. Im Uebrigen wurde unter folgenden Verhältnissen gearbeitet:

7—8 Amp., 65—70 Volt prim. Strom; Funkenlänge 20 mm; alle 6—8 Sec. 1 Tropfen Probeflüssigkeit (deren Gehalt immer 2.5 pCt.) zerstäubt (45 Tr. = 1 cc); Luftstrom alle 5 Sec. intermittirend und in 5 Sec. 200 cc liefern; zwei Röhren von je ca. 10 L, gleichzeitig mit rotirendem Verteiler; Kupfer oben, Kohle darunter; Versuchsdauer zwei Stunden, bis sich gleichbleibendes Resultat einstellte; Proben der letzten halben Stunde gewöhnlich maassgebend; Prüfung mit Indigo, 1 cc = 0.63 mg Salpetersäure entsprechend; nicht absorbirte Oxyde (aus Gasproben bisweilen ermittelt) sind hier nicht berücksichtigt. — Es war kein mit Kies oder dergl. gefüllter Absorptions-Körper gewählt, sondern, weil das Reinigen leichter und schneller erfolgen konnte, ein etwa 1 m hohes Glas-Gefäss von ca. 8 L Inhalt, welches auf dem Entladungs-Gefäss möglichst dicht schliessend stand. Dabei verzichtete ich auf quantitative Gewinnung aller Stickstoff-Oxyde und begnügte mich mit relativen Ausbeuten aus gleichen Gas- oder Flüssigkeits-Mengen. In Rücksicht auf die geringe Leistungsfähigkeit meines Inductoriums empfahl es sich, ausser der Luft auch die zerstäubte Flüssigkeit intermittirend in den Apparat einzuführen.

In der folgenden Tabelle sind solche Substanzen, deren Lösungen sich unter dem Aureolen-Einfluss verändern, Phosphorsäure zu Metaphosphorsäure, oder zersetzen, wie Oxalsäure oder Alkohol, nicht mit aufgeführt. Die Resultate sind in der letzten Reihe auf 1 cc der Probe umgerechnet.

Atom-Gew.	Bezeichnung der Substanz	Aus ccm	Erhaltene Säure pCt.	Also für 1 ccm	Atom-Gew.	Bezeichnung der Substanz	Aus ccm	Erhaltene Säure pCt.	Also für 1 ccm
	Wasser	2	7	14		Chloride			
						HCl	2.5	6.6	16.5
	Sulfate					KCl	2.5	6.9	17.2
	H ₂ SO ₄	3	6.3	18.9		FeCl ₃	3	7.5	22.5
Li = 7	Li ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄	2.5	6.5	16.2		MnCl ₂	— ¹⁾	—	22.8
Mg = 24	MgSO ₄ + »	3	5.4	16.2		CuCl ₂	—	—	23.4
Al = 27	Al ₂ (SO ₄) ₃ + »	3	6.3	18.9		LiCl	—	—	14.4
K = 39	K ₂ SO ₄ + »	3.5	6.3	19.8		ZnCl ₂	—	—	19.5
	KMnO ₄	4	5.3	21.2	Ca = 40	CaCl ₂	— ¹⁾	—	19.2
Mn = 55	MnSO ₄ + »	5	3.9	19.5	Co = 59	CoCl ₂	4	6.3	25.2
	(MnO ₄) ₂ Ca + »	4	5.6	22.4	Ti = 48	TiCl ₂	3	12.3	36.9
	»	3.5	6.6	23.1					
Cr = 52	Cr ₂ K ₂ O ₇	3	7.8	22.4		KBr	2	7.5	15
Fe = 56	FeSO ₄ + »	4	7.3	29.2		JK ungeeignet f. d. Indigo-Probe			
Cu = 63	CuSO ₄ + »	4	7.5	30.0		Alkalien			
Zn = 65	ZnSO ₄ + »	3	6.3	18.9	Na = 23	NaOH	2	9.7	19.4
Cd = 112	CdSO ₄	4	7.5	30.0		KOH	3.5	10.1	35.4
						K ₂ CO ₃	5	8.1	40.5

Nach diesen Versuchen wirken die Probe-Flüssigkeiten in verschiedenem Grade, Wasser am wenigsten.

Nicht ohne Bedeutung ist die Art der Säure, z. B. für Mangan Eisen, Kupfer, Cadmium.

Dass Kalium-Hydroxyd bezw. -Carbonat mit den salpeter- und salpétrig-sauren Dämpfen reichliche Ausbeute an Nitraten und Nitriten liefert, ist nicht weiter auffallend.

Die Versuche mit Kalium- und Calcium-Permanganat und mit Kaliumdichromat lehren, dass nicht allein die Säure das Resultat beeinflusst, sowie auch, dass nicht etwa Ueberschwefelsäure die Ursache der Indigo-Reaction ist, sondern, dass vielmehr die stark oxydirenden Körper allein und ohne Hülfe von Schwefelsäure eine bessere Wirkung zeigen. Auch bei anderen Stoffen scheint die Anwesenheit von freier Säure ohne Nutzen zu sein (Zn; Al, Cd).

Die meisten Elemente, welche sich sonst in der Hitze mit Stickstoff zu Nitriden verbinden (Erdmann, Lehrbuch S. 150 u. a.), verhalten sich hier indifferent: Pb, B, Ca, Li, Mg; und das Si — in der Form von Kali-Wasserglas benutzt — zeichnet sich durch seine

¹⁾ Die Zahlen für die Chloride Mn bis Ca sind nach den Resultaten einer anderen Versuchsreihe von kürzerer Zeitdauer berechnet.

geringe Reactionsfähigkeit ganz besonders aus (0.2 pCt. Säure). — Andere jener zu Stickstoff-Verbindungen neigende Elemente scheinen unter den hier vorliegenden Umständen sehr stark zu reagiren, namentlich Titan und auch Kobalt¹⁾.

IV.

Bei der bisher beschriebenen Versuchs-Anordnung wurde alle Flüssigkeit, welche den Absorptions- und den darunter befindlichen Entladungs-Raum passirt hatte, am Boden des Apparates gesammelt. Um die Proben aus beiden Räumen gesondert untersuchen zu können, stellte ich das obere Gefäss in einer ringförmigen Rinne auf den Rand des unteren, sodass fast alle vom Zerstäuber an die Wandung gespritzten Flüssigkeits-Theilchen von dieser Rinne aufgefangen werden und schliesslich aus ihr abtropfen können. Nur die Theilchen, welche, in ganz spitzem Kegel zerstäubt, von der Rinne nicht zurückgehalten wurden, fielen auf die Elektroden.

Unter solchen Umständen findet man in der Probe-Flüssigkeit aus dem unteren Gefäss eine sehr schwache, aus dem oberen aber eine sehr starke Säurebildung. Z. B.: 8 Amp., 70 Volt, 15 Minuten.

CuSO ₄ + H ₂ SO ₄	obere Röhre	6 ccm,	davon 1 ccm = 6.3 pCt. Säure
	untere »	6 » »	1 » = 0.06 » »
CdSO ₄	obere »	4.5 » »	1 » = 5.7 » »
	untere »	4.0 »	Spur
Wasser.	obere »	4 » »	1 » = 3.15 » »
	untere »	5 »	Spur

Die Salpetersäure scheint sich also wesentlich im Absorptions-Raum zu bilden. Es bleibt aber immerhin noch fraglich, in welcher Weise die Salzlösungen das Ergebniss beeinflussen. Darüber werden die Versuche fortgesetzt. Vielleicht ist den glühenden Metall-Dämpfen in der Flamme eine Wirkung zuzuschreiben.

Andere Hülfgase sind schon früher untersucht: Sauerstoff verwendet man mit mehr Vortheil als Wasserstoff.

Röhren-Weite	65	87	120	170 mm
O + langsame Luftströmung	6.0	6.0	3.0	2.1 ccm Indigo = 1 ccm Probe
+ schnelle »	5.0	4.0	4.0	1.6
H + langsame »	2.8	2.2	3.1	2.0
+ schnelle »	2.0	2.5	3.5	1.2

¹⁾ Auffallend ist eine gewisse Uebereinstimmung zwischen den Atomgewichtszahlen der stark wirkenden Elemente mit Vielfachen der entsprechenden Stickstoff- und Sauerstoff-Zahlen:

		Ti	Fe	Co	Cu	Cd
Atomgew. rund		48	56	59	63	112
» N = 14	—	—	4.14	4.14	—	8.14
» O = 16	3.16	—	—	—	4.16	7.16

Ozonisirte Luft und Wasser in der Entladungsröhre ergaben:

Funkenlänge = 10 mm	Röhre 27				Röhre 100				Röhre 120			
	ohne		mit		ohne		mit		ohne		mit	
	Ozon				Ozon				Ozon			
	N ₂ O ₃	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃	N ₂ O
2 Amp.	1.8	2.7	1.6	3.0	1.3	1.7	2.8	3.5	—	—	—	—
4 »	1.8	4.0	1.2	3.6	—	—	—	—	—	—	—	—
6 »	1.0	1.7	1.0	6.0	2.2	6.6	2.4	7.8	—	—	—	—
Funkenlänge = 15 mm												
2 Amp.	1.4	3.2	0.6	2.5	2.2	3.3	2.0	3.3	—	—	—	—
4 »	0.9	2.7	1.0	2.6	—	—	—	—	1.8	5.0	2.0	4.8
6 »	—	—	—	—	2.2	8.2	1.9	7.4	2.6	5.5	2.0	5.0

Ozon, mit verdünnten Alkalien oder Schwefelsäure der Aureolenwirkung ausgesetzt, hatte ebenso wenig Erfolg. Ob es bei grösseren Stromkräften technisch ökonomisch ist, das Ozon mit erheblichen Kosten herzustellen und es nachher in der Flamme als Oxydationsmittel wieder zerstören zu lassen, scheint doch sehr zweifelhaft¹⁾.

V.

Die grösste Bedeutung für die Stickstoffoxydation liegt in der Flamme selbst. Sie trennt die N—N- und O—O-Moleküle und bildet durch die Energiezufuhr die endothermische Stickoxyd-Verbindung. Leitet man aus allernächster Nähe der Aureole die Gase durch eine Saugevorrichtung in eine Vorlegeflasche mit Ferrosulfat, aus welcher alle Luft in geeigneter Weise entfernt war, so bräunt sich diese Lösung, — ein Beweis für die Anwesenheit von Stickoxyd. Die Nothwendigkeit, alle Stickoxyde möglichst schnell aus dem Aureolenbereich zu entfernen, spricht ebenfalls für die Annahme, dass die einfachste Stickstoff-Verbindung, hier also Stickoxyd, das Product der Entladung ist. Und auch der hier bestätigte Versuch der HHrn. Muthmann und Hofer — die Braunfärbung nimmt nach plötzlich unterbrochenem Strom in dem Maasse zu, wie der Gasinhalt sich abkühlt — berechtigt zu dieser Annahme.

Hier kann man also nachhelfen durch die Elektroden, den Luftstrom und die Flüssigkeit. Das günstigste Ergebniss, alle 23 Gewichtsprocente des Sauerstoffs aus der Luft für die Verbindung Stickoxyd auszunutzen, dürfte vorläufig noch unerreichbar erscheinen. Denn

¹⁾ Eine Vermehrung des Luftdrucks unterblieb, war bei diesen Glasgefässen auch ausgeschlossen. Bei anderer Gelegenheit konnte ich den Druck nicht über 2 Atm. steigern, beobachtete dann aber auch, wie Muthmann und Hofer, den vermehrten Widerstand und das Abreissen des Aureolenfunkens.

aus jedem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff — sei es die atmosphärische Luft oder ein beliebig anderes mit mehr Sauerstoff — bildet sich stets aus Stickoxyd durch Sauerstoffaufnahme die Verbindung NO_2 , und so wird unter allen Umständen überschüssiger Stickstoff mit erhitzt werden.

Allerdings bleibt noch zu untersuchen, ob nicht in dem Absorptionsraum eine Sauerstoffzufuhr zur weiteren Oxydation des restlichen Stickoxyds mit Vortheil probirt werden kann. Bei zu schwachem Luftstrom kann es hier an Sauerstoff fehlen. Dann ist aber wahrscheinlich neuer Luftsauerstoff immer billiger als künstlicher aus flüssiger Luft und auch als Ozon.

Die Oekonomie des Verfahrens hängt ab vom Preise der Pferdekraftstunde für die Erzeugung des elektrischen Stromes. Die künstliche Gewinnung der Salpetersäure wird eine Sache der Technik. Die neuesten Generatorgas Motoren arbeiten schon mit $\frac{2}{3}$ Pfennig Brennstoffkosten per Pferdekraftstunde. Auch dürfte die Windkraft in manchen Gegenden von Bedeutung werden können.

Die Möglichkeit, das entstehende Gemenge von Salpetersäure und salpetriger Säure in geeigneter Form für Düngezwecke zu verwenden, möchte ich nicht von der Hand weisen. Denn wahrscheinlich wird doch¹⁾ die salpetrige Säure im Boden oxydirt, und daher liegt zunächst noch kein Grund vor, schon jetzt diese Benutzung des Productes auszuschliessen.

Sicher aber ist, dass es noch vieler Versuche bedarf, um auf dem angedeuteten Wege bessere Ausbeuten zu erhalten.

Wieck bei Gützkow, März 1903.

242. R. Bohn: Ueber Indanthren.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh.]

(Eingegangen am 6. April 1903.)

Die im 5. Heft dieser Berichte (Bd. 36, 930 [1903]) erschienene Notiz des Hrn. Felix Kaufler über Indanthren giebt mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen:

Es ist Hrn. Kaufler weder unbekannt gewesen, dass dieser Farbstoff von mir aufgefunden, noch, dass er erst vor relativ kurzer Zeit von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel ge-

¹⁾ Vergl. J. v. Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung etc. S. 65, und A. Meyer: Agriculturchemie 1875, S. 180, Fussnote.