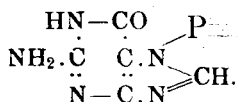


dass nach den Befunden von Michaelis und seinen Schülern¹⁾ auch die Dianilidophosphorsäure (I) und die Anilidophenylphosphinsäure (II)



beim Kochen mit Alkali unverändert bleiben, während sie durch siedendes Wasser und leichter noch durch Säuren zu Anilin und Phosphorsäure resp. Phenylphosphinsäure verseift werden.

Höchstwahrscheinlich besteht also — nach Analogie der Phosphorsäureamide — in den Nucleinsäuren eine directe Bindung zwischen Phosphor und Purinbasenstickstoff, und zwar muss es — wegen der Unfähigkeit der Nucleinsäuren, mit Diazokörpern zu reagiren, — das *N*-Atom 7 der Purinbasen sein, das mit dem Phosphor des Nucleinsäuremoleküls verknüpft ist. Es würde sich hiernach z. B. die Bindung des Guanins in den Nucleinsäuren durch folgendes Schema darstellen lassen:



Neapel, Januar 1904.

107. F. v. Lepel: Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur und Ausbeute an Stickoxyden aus der Luft bei elektrischen Entladungen.

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Bei den Versuchen über die Oxydation des Stickstoffes sah ich mich veranlasst, auf Grund der Arbeiten der HHrn. Muthmann und Hofer (diese Berichte 36, 438 [1903]) den Eigentümlichkeiten des Flammenbogens zwischen zwei verschiedenartigen Elektroden näher zu treten. Der Bogen war 25 mm lang, die Anode ein Kupferdraht von 1 mm Stärke, die Kathode ein Stück Retortenkohle. Bei 11—12 Amp. und 60 Volt des primären Stromes liess sich Folgendes beobachten:

Die Erscheinungen, wie sie die HHrn. Muthmann und Hofer beschrieben, sind leicht wahrzunehmen. Auffallend war in diesem

¹⁾ Ann. d. Chem. 229, 339 und 293, 193.

Falle: 1. eine rosa Linie in der Mitte der Flamme, welche von der Anode ausgeht; 2. der bläulich-grüne Saum der Aussezone, welcher an Farbenintensität nach der Kathode hin abnimmt (Kupferdämpfe); 3) die spitze, nach oben gerichtete Form der Flamme nahe bei der Kathode.

Schon diese Wahrnehmungen liessen einen polaren Unterschied der Flammentheile zwischen den Elektroden erkennen.

Die spectroscopische Beobachtung der Flammenbahn-Abschnitte bestätigt einen solchen. Schliesslich constatirte ich, dass das Verhalten der Flamme hinsichtlich der Stickstoffoxydation an den Polen auch verschieden ist. Es wurde dies bei folgender Versuchsanordnung erkannt:

Wenn durch enge Porzellanröhren aus beiden Enden der Flammenbahn die Luft durch bekannte Vorrichtungen abgesogen und durch Eisensulfat (2.5 pCt.) geleitet wurde, so färbte sich die Lösung an der Kathode nach sehr kurzer Zeit braun, ein Beweis für die Entstehung von Stickoxyd. (Bei Anwendung von Kaliumpermanganat erfolgt bekanntlich eine theilweise Entfärbung der Probe und Bildung von Salpetersäure.) An der Anode war diese Reaction fast gleich Null. Entfernt man aber die Porzellanröhren von den Elektroden, so kehren die Erscheinungen um: die Reaction ist an der Anode stärker als an der Kathode. Saugt die eine Röhre z. B. 2 cm von der Kathode entfernt, die andere 0.5 cm von der Anode die Luft aus dem Flammenbogen, so liefert die Anodenröhre mehr Stickoxyd. Die Zone der ungünstigen Anodenwirkung liegt daher nur ganz nahe an der Anode, ebenso die Zone der besten Kathodenwirkung nahe der Kathode.

Dies ist mit Rücksicht auf die Form der Flamme, welche sich nach der Kathode hin unter Bildung der braunen Spitze ausdehnt, auffallend. Die schlanke Form der Flamme an der Anode und die grössere Breite an der Kathode lassen die umgekehrte Erscheinung erwarten.

So aber scheint das Absaugen der stickoxydhaltigen Gase nicht an der Kathode, sondern an der Anode richtig zu sein. Bei den im vorigen Jahre (diese Berichte 36, 1251 [1903]) beschriebenen Versuchen befand sich die Kathode unten, die spitze Anode darüber; bei früheren Versuchen (v. Lepel, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 46, 319 [1892]) erfolgte der Abfluss der Gase ebenfalls in der Richtung auf die Anode. Aus diesen Beobachtungen lässt sich vielleicht folgern, dass man mit Vortheil die Gase aus unmittelbarer Nähe des ganzen Flammenbogens, ohne den Luftzutritt zu verhindern, durch eine Saugevorrichtung entfernt und in einem besonderen Raum mit Wasser und Luft, bezw. Alkali und Luft zusammenbringt. Aus dem entstehenden Stickstoffdioxyd lässt sich Salpetersäure gewinnen.

II. Muthmann und Hofer sehen die Stickoxydbildung im hochgespannten Flammenbogen nur als eine Wärmewirkung an, berechnen die Temperatur auf ca. 1800° und stellen eine Gleichgewichts-Formel auf, nach welcher die Reaction am vortheilhaftesten vor sich gehen soll. E. Rasch (Dingler's polytech. Journ. 318, [1903]) geht noch weiter und berechnet im voraus die Ausbeuten bei hohen Temperaturen, Anwendung von Leitern zweiter Klasse und niedrig gespanntem Strom.

Folgende Erwägungen führen aber dazu, die Reaction der Stickoxydbildung nicht lediglich als eine Folge der Wärmewirkung anzusehen.

1. Der Stickstoff wird zwar erst durch Energiezufuhr bei hoher Temperatur reactionsfähig (cf. Nitride), auch mit dem Sauerstoff verbindet er sich da erst (Stickoxyd), aber bei gewisser Steigerung zerfällt Stickoxyd in Stickstoff und Stickstoffdioxyd, später in Stickstoff und Sauerstoff. Die Erhitzung beider Gase auf tausende von Graden (cf. Rasch a. a. O.) allein thut es nicht. Man erinnere sich an den bekannten Kolbeschen Versuch der Stickstoffdioxydbildung mit Hülfe der Wasserstoffflamme in einem mit Sauerstoff und Stickstoff gefüllten Ballon, oder an die Salpetersäurebildung im Eudiometer, in welchem nach Bunsen Stickstoff und Sauerstoff mit ihrem doppelten Volumen Knallgas verpufft werden, oder schliesslich an die Verbrennungsproducte von Leuchtgas, Alkohol, Benzol, Aether u. dergl. mit ihrer Reaction von salpetriger Säure. In diesen Fällen handelt es sich nicht um sehr hohe Temperaturen. Dazu kommt, dass bei Benutzung des Flammenbogens kurze Flammen mit höherer Temperatur, oder sehr lange mit niedrigerer eine geringere Ausbeute liefern. Das Maximum der Ausbeute liegt in der Mitte: sie steigt mit der Flammenlänge schneller, als sie nach ihrem Maximum abnimmt. Es scheint ein günstiges Temperaturmaximum zu geben, welches möglichst innegehalten werden muss. Dies wird bei vermehrter Intensität des primären Stromes eine Verlängerung, bei verminderter eine Verkürzung der Flamme erfordern.

2. Der Zeit nach ist eine ganz kurze Flammenwirkung vortheilhaft, eine längere unvortheilhaft (v. Lepel, diese Berichte 30, 1028 [1897]). Die nöthige Temperaturerhöhung der Luft erfordert aber eine gewisse, der Flammentemperatur und der bewegten Luftmenge entsprechende Zeit: sie wird bedingt durch den Flammenbogen, die Form und Grösse des Entladungs-Raumes, sie hat bei einer Rückbildung des Stickoxyds zu Stickstoff und Stickstoffdioxyd ihr günstiges Maximum bereits überschritten.

3. Die Versuche bei Anwendung der Kleist'schen Flaschen, mit ihren heisseren Funkenentladungen, haben eine Verminderung der Aus-

beute ergeben¹⁾. Und ältere Versuche mit Influenzmaschinen zeigten, dass ein gewisses Maximum elektrischer Energie für die Stickstoffoxydation ausreicht. Ueberschreitung dieses Maximums dürfte eine Kraftverschwendung bedeuten¹⁾.

Aus all' diesem scheint mir zu folgen, dass nicht allein eine Wärmewirkung, sondern in der Hauptsache eine elektrische Wirkung für die Stickstoffoxydation durch den Flammenbogen maassgebend ist.

III. Für die hiesigen Versuche zur Gewinnung von Stickoxyden schien es daher nothwendig, den Einfluss der durch die Stromelemente bestimmten Temperatur des Flammenbogens auf die Ausbeute zu ermitteln. Dies geschah in dem diese Berichte 36, 1251 [1903] beschriebenen Apparate. Die Anode konnte rotiren, auf die Kathode Flüssigkeit tropfen, der Luftstrom regulirt und die Flammenbogenlänge verändert werden. Volts und Ampères, sowie Zeit der Versuchsdauer waren überall dieselben; das Thermometer befand sich immer in einer Entfernung von 12 cm oberhalb der Kathode. Die Temperatur der abziehenden Gase musste sich an dieser Stelle des Apparates in analoger Weise mit der Aenderung der anderen Factoren ändern, als wenn ihre Messung in nächster Nähe der Flamme vorgenommen wäre. Von den mehrfachen Versuchsreihen möge die folgende hier erwähnt sein:

Zusammenstellung nach Rotationen der Anode.

Flamme lang cm	Amp.	Rotation: Null.			HNO ₃ pCt.	erhalten mg
		Volt	Temperatur			
0.5	10	64	39—40	2.5	62.5	
1.0	10	65	43	2.4	60	
1.5	10	60	64	3.8	95	
2.0	10	64	64	6.3	252	
2.5	10	65	70	6.3	252	
Rotation: Sechs pro Sec.						
0.5	10	62	63	4.1	200	
1.0	10	62	70	4.1	164	
1.5	10	61	70	4.0	180	
2.0	10	60	71	5.0	150	
Rotation: Zwanzig pro Sec.						
0.5	10	68	67	4.4	176	
1.0	10	68	86	2.5	150	
1.5	11	68	96	2.2	112	
2.0	11	68	98	2.5	100	
2.5	11	67	101	2.5	100	

¹⁾ v. Lepel, diese Berichte 36, 1251 [1903]; Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 46, 319 [1892].

Zusammenstellung nach Flammenlängen.

Flamme 0.5 cm.						
Rotation pro Sec.	Amp.	Volt	Temperatur	HNO ₃ pCt.	erhalten mg	
0	10	64	39—40	2.5	62.5	
6	10	62	63	4.7	200	
20	10	65	67	4.4	176	
Flamme 1 cm.						
0	10 ^{1/2}	65	43	2.4	60	
6	10	62	70	4.1	164	
20	10	68	86	2.5	150	
Flamme 1.5 cm.						
0	10	60	64	3.8	95	
6	10	61	70	4.0	180	
20	11	68	96	2.2	112	
Flamme 2 cm.						
0	10	64	64	6.3	252	
6	10	60	71	5.0	150	
20	11	68	78	2.5	100	

Daraus folgt:

1. Zunahme der Lufttemperatur mit der Flammenlänge und der Anoden-Rotation.
2. Die Ausbeute steigt mit der Flammenlänge nur bei feststehender Anode (bis zu einem bald erreichten Maximum).
3. Eine mittlere Temperatur scheint im allgemeinen die beste zu sein¹⁾.

Die Temperaturmessung bezieht sich nicht auf die Flamme selbst, sondern sinngemäss auf die erhitzte Luft. Findet sich hierbei eine günstigste Temperatur für die Ausbeute, so kommt die Regulirung des Luftstromes in erster Linie in Frage. Es wird sich für jeden Apparat zunächst nur auf empirischen Wege das vortheilhafteste Verhältniss zwischen primären Watts, transformirter Energie und Luftmenge feststellen lassen. — Immerhin behalten die Muthmann-Hofer'schen Berechnungen auf Grund des Gleichgewichtsgesetzes ihre grosse Bedeutung für den praktischen Versuch.

Keineswegs soll die Nothwendigkeit einer relativ hohen Temperatur für den Oxydationsvorgang in Abrede gestellt werden. Aber es bleibt nach dem hier Berichteten doch mindestens abzuwarten, ob die

¹⁾ Selbstverständlich hängt die Temperatur ausserdem ab von der Stromstärke und Spannung, von dem Luftstrom, der Flüssigkeitsmenge und der Zahl der Flammen einer und derselben Stromquelle bei gleichzeitiger Benutzung mehrerer Entladungsapparate.

Verwendung von gewöhnlichen Lichtleitungsströmen der enormen Temperatur wegen zu einem praktischen Ergebniss führen wird.

Man vergleiche die Vorschläge von E. Rasch (loc. cit.) und das Patent von Gebr. Siemens & Co. vom 13. 10. 1903, nach welchem die Lichtkohlen abgekühlt und mit gewissen Salzen imprägnirt werden¹⁾.

Ich benutze, wie mitgetheilt, rotirende Anoden. Aber nicht die Rotationszahl der Anode, wie es nach meiner letzten Mittheilung a. a. O. S. 1253 scheinen könnte, sondern die durch langsamere oder schnellere Rotation verursachte Temperaturänderung veranlasst den Unterschied der Ausbeute an Säure. Z. B.:

Rot.: 4	Temp. 150°	Ausbeute 1.82 pCt. Säure
» 64	» 130°	» 1.33 » »

Im ersten Falle beobachtet man die bekannte Flamme, im zweiten nur ein rosaviolettes Lichtband.

Noch durch einen anderen Versuch lässt sich der Zusammenhang zwischen Rotations- oder Entladungs-Zahl mit der Temperatur nachweisen. Man kann die Entladungen vermehren, wenn man einen Elektrolyten wählt, der unter sonst gleichen Bedingungen eine höhere Unterbrechungsfrequenz erzeugt. Ich wählte nach Hausen²⁾ Magnesiumsulfat, 20-procentig, mit Schwefelsäure angesäuert, und benutzte 3 verschiedene Wehnelt-Unterbrecher, von denen die beiden ersten mit Schwefelsäure (1.21 spec. Gewicht), der dritte mit Magnesiumsulfat gefüllt waren. Die Anode rotirte.

I. und II. 12 Amp. 55 Volt = 660 Watt. III. 10 Amp. 65 Volt = 650 Watt.

I. 92.4 mg HNO₃. II. 100.8 mg HNO₃. III. 31.5 mg HNO₃. Temperatur bei I. 85°, II. 87°, III. 61°.

Die Unterbrecher erforderten annähernd gleiche Watts: Die Flammerscheinung bei I. und II. war die bekannte grünlich-gelbe, der Ton der Unterbrechungen der gewohnte, die Temperatur annähernd die gleiche. Bei III. dagegen traten nur rosaviolette Lichtbänder mit einem bläulich-weißen Initialstreifen auf, der Ton entsprach der ausserordentlich hohen Frequenz der Stromstösse; die Temperatur war wesentlich niedriger.

Für die Ausbeute scheint eine geringere Entladungszahl vortheilhaft, demnach ist der Wehnelt-Unterbrecher für die Stickstoffoxydation überhaupt vielleicht durch einen anderen zu ersetzen. Man kann aber durch gleichzeitige Anordnung mehrerer Entladungsapparate,

¹⁾ Dass der Lichtbogen durch Imprägnirung der Kohlen mit leicht flüchtigen Metallsalzen verlängert wird, ist schon lange bekannt; vergl. Kollert, Physik. 1895, Leipzig bei J. J. Weber, S. 399.

²⁾ Elektrotechnische Zeitschr. 1903, S. 213.

denen der hochgespannte Strom mit einem Vertheiler nach einander zugeführt wird, die Mängel der häufigen Stromstöße des elektrolytischen Unterbrechers einigermaassen vermindern¹⁾.

IV. In meiner letzten Publication (Diese Berichte 36, 1251 [1903]) habe ich auf die ungleich vortheilhaftere Anwendung gewisser Metallsalze hingewiesen, mit deren Lösungen die Kathode befeuchtet wird. Vergleicht man die Temperatur der abziehenden Gase aus zwei gleichzeitig benutzten Apparaten, in denen die Kathode des einen mit Wasser, die des anderen mit einer Salzlösung benetzt ist, so findet man einen wesentlichen Wärmeunterschied in beiden nicht. Z. B.:

Rot.:	Entladungsraum, auf der Kathode:	Watt:	Temp.:	Abs.-Raum:	HNO ₃ mg
{ 16	Wasser	650	60 ⁰	Wasser	64
{ 16	CuSO ₄	650	65 ⁰	KOH	126
{ 16	KOH	650	66 ⁰	CuSO ₄	122
{ 16	Wasser	650	66 ⁰	Wasser	62.5

Nach einander in einem einzelnen Apparat angestellte Versuche lieferten beispielsweise die meiste Ausbeute an Salpetersäure:

Bei 90 ⁰ und Benetzung der Kathode mit Wasser	
» 90 ⁰ » » » » »	Titanchlorid
» 100 ⁰ » » » » »	Kupfersulfat

oder wiederum bei längerer Versuchsdauer:

	Temp.	HNO ₃ mg
Die Kathode war trocken	100 ⁰	88
» » » mit Wasser benetzt	102 ⁰	96
» » » » Titanchlorid benetzt	98 ⁰	189

Hieraus scheint sich zu ergeben, dass die Benetzung der Kathode für die Ausbeute vortheilhaft ist.

Dann aber kann allein von einer Wärmewirkung nicht die Rede sein, sondern es müssen ausserdem chemische — allerdings durch die Hitze des Flammenbogens eingeleitete — Dissociationswirkungen eintreten.

Ebenso scheint die Thatsache, dass sich gewisse Elemente, welche sonst in der Hitze mit Stickstoff Nitride bilden (Li. Ca. Pb. Mg. B. Si), hier sich indifferent zeigen, andere aber (Co, Ti) nicht, darauf hinzuweisen, dass die Reaction nicht lediglich durch die Temperatur verursacht wird.

Die glühenden Dämpfe der wenigen in Betracht kommenden Elemente zeigen Spectra, in denen Linien mit den Sauerstoff- und Stickstoff-Linien zusammenfallen. Vielleicht liegt in der Uebereinstimmung

¹⁾ Vielleicht auch durch passende Wahl des Elektrolyten.

der Wellenlängen die Ursache der beobachteten Verstärkung der Reaction zwischen den Elementen der Salpetersäure.

Es bleibe für eine andere Gelegenheit vorbehalten, auf den Zusammenhang zwischen Metalldämpfen und Ausbeute näher hinzuweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die nitrithaltige Lösung von Salpetersäure aus den hiesigen Versuchen, mit Natriumcarbonat neutralisirt, einen Pflanzennährstoff liefert, welcher ebenso wie der Chilesalpeter aufgenommen wird. Den Culturpflanzen schadet das Natriumnitrit nicht¹⁾.

Auch über diesen Gegenstand wird bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Wieck bei Gützkow, Neuvorpommern, Januar 1904.

108. Wilhelm Biltz: Ueber die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Im Jahre 1857 berichtete Damour²⁾ über eine äusserst auffällige Reaction: Fällt man eine Lösung von Lanthanacetat in der Kälte mit Ammoniak, so erhält man einen flockigen bis schleimigen Niederschlag, der sich nur schlecht filtriren lässt. Bringt man auf den ausgewaschenen Niederschlag ein wenig Jod, so färbt sich allmählich die ganze Masse dunkelblau, genau wie Jodstärke. Der Entdecker der Reaction sprach bereits die Vermuthung aus, dass der blaue Körper keine eigentlich chemische Verbindung sei; indessen ist der präcisen Beantwortung der Frage nach der Natur dieses Körpers durch quantitative Versuche bisher noch niemand näher getreten. Es erschien insbesondere wegen des Vergleiches mit der von Küster³⁾ studirten Jodstärke wichtig, die qualitative Uebereinstimmung der Erscheinung im Zusammenhange mit ihrem quantitativen Verlauf zu betrachten;

¹⁾ Vergl. Max Schulz, Inaugural-Dissertation Königsberg 1903: Einfluss von Nitriten auf Keimung und Wachstum von Pflanzen.

²⁾ Damour, Compt. rend. 43, 976 [1857]; Chem. Centralbl. 1857, 127. Die Reaction ist in neuerer Zeit erwähnt bei: Possetto, Chem. Centralbl. 1898, I, 634; Behrens, Chem. Centralbl. 1902, I, 296; Treadwell, Qualitative Analyse, 2. Aufl., 391 [1902]; R. J. Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 33, 31 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. 283, 360 [1894].