

### 380. A. Stavenhagen: Ueber die Oxydation des Luftstickstoffs im Hochspannungsflammenbogen.

(Eingegangen am 27. Mai 1905.)

Ueber die elektrische Oxydation des Stickstoffs zu Stickstoffoxyden sind seit den Versuchen von Cavendish<sup>1)</sup> und Davy<sup>2)</sup> wiederholt eingehende Untersuchungen ausgeführt und veröffentlicht worden; besonders seien die Arbeiten von Fremy und Bequerel<sup>3)</sup>, Böttger<sup>4)</sup>, Perrot<sup>5)</sup>, A. W. Hofmann und H. Buff<sup>6)</sup>, Carius<sup>7)</sup>, Meissner<sup>8)</sup>, Rayleigh<sup>9)</sup>, F. v. Lepel<sup>10)</sup>, W. Muthmann und H. Hofer<sup>11)</sup> erwähnt. So weit meine Informationen reichen, wird auch zur Zeit die Darstellung von Salpetersäure in Norwegen mit Erfolg auf elektrischem Wege durchgeführt, wobei sich allerdings der Umstand, ob das elektrische Salpetersäureverfahren auch mit wirthschaftlichem Nutzen verbunden ist, meiner Beurtheilung entzieht.

Während eines Zeitraumes von 2 Jahren sind von mir unter Beihilfe der Hrn. W. Bürgers, Dr. H. Verwer und Dipl.-Ing. H. Wassmuht eine Reihe von Versuchen auf dem interessanten Gebiete der elektrischen Luftstickstoffoxydation ausgeführt worden, deren wesentliche Ergebnisse ich im Folgenden mittheilen möchte.

Da es zur Zeit nicht möglich ist, elektrische Ströme mit sehr hoher Spannung, aber sehr geringer Ampèrezahl nur einigermaassen genau zu messen, so ist ein Vergleich meiner Versuchsergebnisse mit den interessanten Ergebnissen von Lepel, Muthmann und Hofer leider nicht durchführbar.

Als Stromquelle verwendete ich einen Inductor von 33 cm Funkenlänge der nebst Wehnelt-Unterbrecher an ein Gleichstromnetz von 110 Volt Spannung angeschlossen war. Das hinter der Stromentnahmestelle eingeschaltete Ampèremeter zeigte unter beständigen starken Schwankungen bei den Versuchen ca. 15 Ampère. Wurden nun in die secundären Klemmen des Inductors 2 Metallstäbe eingespannt, sodass deren Enden 5—10 cm voneinander entfernt waren, so kam bei Stromschluss ein Lichtbogen zu Stande, der aus zwei fast garnicht leuchtenden, fahl grünlichgelben Flammen, deren nach oben gerichtete, büschelförmige Spitzen sich trafen und zu einem Bündel vereinigten, bestand. Bei zu grosser Entfernung der Elektroden kamen

<sup>1)</sup> Cröll, Ann d. Chem. 1786, 1. 99.

<sup>2)</sup> Chemical and philosophical researches concerning nitrous oxyde, London 1800. <sup>3)</sup> Chem. Ind. 1881, 146.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [1] 73, 494. <sup>5)</sup> Compt. rend. 49, 204.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 113, 140.

<sup>7)</sup> l. c. 174, 31.

<sup>8)</sup> Jahr.-Ber. 1863, 159.

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. 71, 181.

<sup>10)</sup> Diese Berichte 30, 1027 [1897]; 36, 1251 [1903].

<sup>11)</sup> l. c. 36, 438 [1903]; Bericht der Atmospheric Products Co.

dagegen nur die gewöhnlichen, disruptiven Funkenentladungen zu Stande. Wurde die büschelförmige Entladung verwendet, so war bereits nach wenigen Secunden ein intensiver Geruch nach nitrosen Gasen bemerkbar. Zur Anwendung gelangten als Elektroden zunächst zwei eiserne Stäbe, die mittelst Gummistopfen in die Oeffnungen eines gewöhnlichen Gaszylinders aus Glas eingedichtet waren.

Durch den einen Gummistopfen konnte durch ein Glasrohr Luft eingeführt werden, während in derselben Weise am anderen Ende die gebildeten Gase aus dem Cylinder austraten. Kurze Zeit nach Einschaltung des Stromes färbte sich die Luft im Glaszylinder braunroth, eine Färbung, die bei Unterbrechung des Stromes und durch Kühlung an Stärke zunahm. Die Luftzufuhr geschah durch Einpressen mit einem Wasserstrahlluftgebläse, das einen Druck von ca. 50 mm Quecksilber zu erzeugen vermochte. Die aus dem Glaszylinder entweichenden Gase strichen durch eine Reihe Woulf'scher Flaschen, in denen sich concentrirte Ferrosulfatlösung befand. Schon nach kurzer Zeit war der Inhalt der ersten Flasche schwarz gefärbt, ihr folgte nach einer Viertelstunde die zweite, später die dritte Flasche; es war aber ganz unmöglich, auch bei Anwendung noch so vieler Absorptionsflaschen mit den verschiedensten Absorptionsmitteln sämtliche Gase zur Absorption zu bringen. Die schliesslich entweichenden Gase rochen stets noch stark nach Stickstoffoxyden und zeigten saure Reaction. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung konnte die Stromwirkung nur sehr kurze Zeit beobachtet werden, weil bei längerer Versuchsdauer die Glaszylinder in Folge der starken Erwärmung zersprangen, während gleichzeitig die verwendeten Gummistopfen in Brand geriethen. Ich versuchte nun, den Glaszylinder, in dem sich der elektrische Flammenbogen befand, von aussen zu kühlen. Von den verschiedensten Kühleinrichtungen bewährte sich keine einzige, da sie entweder der starken Erwärmung nicht gewachsen waren oder bei Anwendung einer der Liebig'schen Kühlvorrichtung ähnlichen Anordnung nur unter grossen Schwierigkeiten die erforderliche Isolation der Elektroden möglich machten. Schliesslich wurde der Glaszylinder durch ein Porzellanrohr von 2.5 cm lichter Weite und 4 mm Wandstärke ersetzt. Um das Porzellanrohr wurde ein Liebig'scher Kühler in der üblichen Weise angeordnet; als Kühlflüssigkeit diente mit flüssiger Luft gekühlter, absoluter Alkohol. Zur Controlle der Luftzufuhr verwendete ich einen Experimentir-Gasometer, der eine genügend genaue Ablesung des in einer Stunde durchgehenden Luftvolumens bei Beobachtung in einer Minute gestattete. Als Absorptionsmittel für die nitrosen Gase diente Natronlauge von bekanntem Gehalt, durch deren spätere Titration eine Controlle der Ausbeute ermöglicht werden sollte. Zunächst wurde kein Gewicht auf die Be-

stimmungen des Verhältnisses der durchgegangenen Luftmenge zur Menge der gebildeten Stickstoffoxyde gelegt, sondern nur auf die Ermittlung der Stromausbeute. Später ergab sich aber, dass eine genaue Bestimmung der Stromausbeute mit Sicherheit nicht ausführbar war, weil sowohl die directe Messung des Secundärstromes als auch eine nur annähernd genaue Berechnung aus den durch directe Messung des Primärstromes gewonnenen Grössen nicht möglich war; ferner konnte auch nicht genau ermittelt werden, welche Energiemenge durch den Betrieb des Wehnelt-Unterbrechers absorbiert wurde. Hierzu kam noch die höchst unregelmässige und ungleichmässige Phase des Stromes, sowie die stets wechselnde Selbstinduction. Ich muss mich daher auf die folgenden Angaben vorläufig beschränken:

Die Nadel eines in den Primärstrom eingeschalteten Ampèremeters zeigte mit fortwährenden erheblichen Schwankungen bei allen Versuchen ca. 15—18 Ampère; die Spannung die Primärstromes betrug 100—110 Volt. Ueber den von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft bezogenen Inductionsapparat sei bemerkt, dass die Funkenlänge ca. 33 cm betrug, die Primärspule 290 Windungen von  $1.5 \times 3$  mm Durchmesser, die Secundärspule ca. 62000 Windungen von 0.15 mm Durchmesser hatte, das Umsetzungsverhältniss war mithin annähernd  $1/213$ . Hieraus ergibt sich von Verlusten abgesehen eine secundäre Spannung von ca. 20000 Volt und ein Strom von 0.07 Amp.

Bei den folgenden Versuchen wurden bei stets gleichbleibenden Stromverhältnissen die Zeiten gemessen, in denen ein bestimmtes Quantum titrirter Alkalilösung in einer vorgelegten Waschflasche neutralisirt war, ferner festgestellt, bei welcher Luftdurchströmungsgeschwindigkeit die Ausbeute am günstigsten war. Bei einigen wenigen Versuchen fügten wir der einzublasenden Luft noch geringe Sauerstoffmengen aus einer Sauerstoffflasche zu.

Lfd. No.	Versuchs-Dauer Min.	Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft in Litern pro Stunde	Durchströmungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in Litern pro Stunde	In 10 Min. neutralisirte ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge	Stromstärke des Primärstromes
1	72	10	0.25	20	} ca. 15 Amp. bei 110 Volt
4	27	31	1	37	
5	21	63	—	50	
6	23	77	—	51	
7	15	90	—	66	
10	14	110	—	70	
13	14	135	—	70	
14	10	180	—	100	
15	32	200	—	35	
16	49	300	—	20	

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die Stromausbeute zunächst mit wachsender Luftdurchströmungsgeschwindigkeit wächst, bis die Luftdurchströmungsgeschwindigkeit ca. 180 L in der Stunde erreicht hat; nimmt die Luftdurchströmungsgeschwindigkeit weiter zu, so nimmt die Stromausbeute schnell ab. Wurde die Luftgeschwindigkeit schliesslich auf ca. 800 L pro Stunde vermehrt, so verschwand der Flammenbogen, und es fanden nur noch disruptive Entladungen zwischen den Elektroden statt, ohne dass sich dabei Stickstoffoxyde bildeten. Bei den Versuchen mit über 500 L Geschwindigkeit, sowie bei späteren zeigte sich, dass, sobald Ozonbildung eintrat, die Oxydation des Stickstoffs fast vollständig aufhörte.

Es wurde bereits hervorgehoben, dass die vollständige Absorption der gebildeten Stickstoffoxyde nicht ausführbar ist, sie wurde um so schwieriger, je höher die Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft stieg. Versuche, die nitrosen Gase durch flüssige Luft soweit abzukühlen, dass sämtliche Stickstoffoxyde verflüssigt bezw. in festen Zustand übergeführt wurden, führten ebenfalls zu keinem genügenden Resultat. Die Verdichtungsproducte bestanden aus geringen Mengen weisser krystallinischer Massen, auf welche dann ein tiefblauer Ring folgte, der schliesslich in eine grünblaue krystallinische Masse überging. Die blaue Substanz erwies sich als aus  $N_2O_3$  bestehend, und dieser Körper bildete den bei weitem grösstem Theil der erhaltenen Stickstoffoxyde. Eine vollständige Verdichtung der Stickoxyde gelang aber nicht, denn die aus einer Reihe von Weinhold'schen Kühlgefässen austretenden Gase zeigten stets noch den charakteristischen Geruch und schwach saure Reaction; vermutlich handelte es sich hier um noch unbekanntes ausserordentlich flüchtiges Stickstoffoxyde.

Leitete man die Gase aus dem Reactionscylinder direct in eine Wasserstoffsperoxydlösung, so setzte sich ein grosser Theil derselben in Salpetersäure um. Eine noch sehr viel energischere Absorption trat ein, wenn eine bis auf  $0^\circ$  abgekühlte 30-proc. Wasserstoffsperoxydlösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wurde. Bringt man concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit 30-proc. Wasserstoffsperoxyd zusammen, so macht sich eine energische Ozonbildung, wie sie ja auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumsperoxyd zu beobachten ist, bemerkbar,  $3 H_2O_2 = 3 H_2O + O_3$ . Bei den Absorptionsversuchen zeigte sich weiter, dass eine gekühlte Lösung von 30-proc. Wasserstoffsperoxyd und concentrirter Schwefelsäure ein vorzügliches Oxydationsmittel ist, über dessen Wirkung und Anwendung in einer besonderen Arbeit demnächst berichtet werden soll. Statt Wasserstoffsperoxyd liess sich als Absorptionsmittel für die Stickstoffoxyde auch eine schwach saure Permanganatlösung verwenden; ein ebenfalls brauchbares Absorptionsmittel für Stickstoff-

oxyde ist concentrirte auf etwa  $0^{\circ}$  abgekühlte Schwefeläure; hierbei wurde bei  $0^{\circ}$  eine schwach hellgelbe, äusserst strengflüssige Lösung erhalten, die sich vorübergehend tief blau färbte und bei höherer Temperatur eine blassgelbgrüne Färbung annahm und behielt; aus der erhaltenen Säure konnten Krystalle von Nitrosylschwefelsäure abgetrennt werden.

Hervorgehoben werden muss besonders, dass in den bisher angeführten Versuchen stets Wasser- bzw. Oel- oder Alkohol-Kühlung des Flammenbogenraumes in Anwendung gebracht wurde.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Lepel war es von Interesse zu erfahren, ob sich grössere Mengen von Salpetersäure bilden würden, wenn der in den Flammenbogen einzuführende Luft Wasser bzw. Wasserdampf beigemischt ist. Um einer verfrühten Condensation der Wasserdämpfe zu begegnen, musste natürlich von einer Kühlung des Flammenbogenraumes Abstand genommen werden.

Statt des Glascylinders verwendeten wir nun einen Rundkolben von etwa 50 ccm Inhalt, an dessen Seite 2 Tuben sich einander gegenüberstehend angesetzt waren; sie dienten zur Einführung der Elektroden; der Hals des Kolbens war nach unten gerichtet und mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen einer Oeffnung sich ein Glasrohr, durch das Luft und Wasserdampf eintreten konnten, befand. Dieses Rohr reichte soweit nach oben, dass seine Oeffnung zwischen die ca. 6 cm von einander entfernten Elektroden zu stehen kam. Durch das zweite Loch des Gummistopfens trat ein Glasrohr ein, welches die austretenden Dämpfe einem senkrecht stehenden, von aussen mit Eiswasser gekühlten Schlangenrohr zuführte; die im Kühler condensirte Säure tropfte in eine Wouff'sche Flasche. Nur in den ersten Minuten der Stromwirkung trat eine bemerkenswerthe Bildung von Salpetersäure ein, dann nahm die Bildung schnell ab, und es war nicht möglich, bei einem  $\frac{1}{2}$ -stündigen Betriebe mehr als höchstens etwa 20 ccm einer kaum zehntelnormalen Salpetersäure zu erhalten.

Nunmehr versuchten wir die unter Anwendung des oben beschriebenen gekühlten Porzellanrohres entstandenen Oxyde des Stickstoffs durch Ozon zu oxydiren. Als Ozonentwickler diente eine nach speciellen Angaben von der Firma Heräus angefertigte Quecksilberbogenlampe, die neben der Wasserkühlung des Quecksilberrohres, ein Durchleiten von Luft bzw. von Gasen überhaupt ermöglichte; das Reactionsgefäss der Lampe war aus Quarzglas gefertigt. Die Versuche wurden nun so ausgeführt, dass die Luft zuerst in die Quecksilberbogenlampe und dann im Porzellanrohre der Einwirkung des Hochspannungsbogens unterworfen wurde. Eine günstige Wirkung liess sich aber in keiner Weise constatiren, im Gegentheil nahm die Aus-

beute an Stickstoffoxyden unter Einwirkung des Ozons unzweifelhaft ab. Daran änderte sich auch nichts, als eine umgekehrte Reihenfolge angewendet wurde, bei der Stickstoffoxyde in die Quecksilberbogenlampe eingeführt wurden.

Es folgte dann eine weitere Reihe von Versuchen, bei denen der Wehnelt-Unterbrecher durch einen von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft freundlichst geliehenen Quecksilberturbinenunterbrecher ersetzt war. Die Resultate dieser Versuche fielen gleich zu Anfang so ungünstig aus, dass von einem weiteren Arbeiten mit dem Turbinenunterbrecher Abstand genommen werden musste.

Bei späteren Versuchen ersetzte ich dann das Porzellanrohr, in dem die Hochspannungsentladungen stattfanden, durch ein von der Firma Heräus gefertigtes Quarzrohr. Als Elektrodenmaterial verwendete ich Nickelröhren, die gleichzeitig eine Zuleitung der Luft und Ableitung der gebildeten Stickstoffoxyde ermöglichten; der Abstand der Elektroden betrug wiederum 7 cm. Die mit diesem neuen Apparat erhaltenen Resultate ergaben bezüglich der Salpetersäurebildung etwas ungünstigere Resultate, die wohl auf die fehlende Kühlung zurückzuführen sind. Der Apparat bewährte sich aber seiner Uebersichtlichkeit wegen durchaus und lieferte bei Anwendung von Kühlung auch gute Resultate.

Es blieb nun noch übrig, die Mengen von Sauerstoff, die in den Abgasen enthalten waren zu bestimmen. Bei einer Luftgeschwindigkeit von 16 L pro Stunde, Stromstärke ca. 12—15 Ampère, wurde nach 20 Minuten Stromwirkung 18.1 pCt. Sauerstoff in den Abgasen ermittelt. Nach 20 Minuten Einwirkung bei 110 L Luftgeschwindigkeit 19.0 pCt. Sauerstoff; bei 90 L Luftgeschwindigkeit, nach 20 Minuten Einwirkung 20.6 pCt. Sauerstoff. Gleichzeitig wurde neben dieser Sauerstoffbestimmung die gebildete Salpetersäuremenge ermittelt; dabei ergab sich, dass der analytisch bestimmte Verbrauch an Luftsauerstoff erheblich grösser war, als sich aus der gebildeten Säuremenge ergibt, ein Umstand, der darauf hinweist, dass unzweifelhaft eine Anzahl von Stickstoffoxyden gebildet werden, die sich ihrer Flüchtigkeit wegen der Untersuchung entziehen.

Bei weiteren Versuchen wurde dann die Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die Stickstoffoxyde zu ermitteln versucht. Zu diesem Zweck wurden die Gase aus dem Quarzrohr in eine Woulf'sche Flasche übergeführt und nach einigen Secunden Trockendampf eingeblasen. Die zuerst in der Woulf'schen Flasche befindlichen, braun gefärbten Gase verschwanden sofort, und dichte weisse Nebel bildeten sich, während auf dem Boden der Flasche sich eine stark saure Flüssigkeit ansammelte. Die gasanalytische Untersuchung ergab bei einer Luftgeschwindigkeit von 85 L pro Stunde in den Ab-

gasen als Mittel von sechs Bestimmungen, 19.2 pCt. Sauerstoff. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass bei Anwendung einer Temperatur über ca. 70° der Sauerstoffgehalt der Abgase in der Woulf'schen Flasche wesentlich wieder zunahm. Die auf dem Boden befindliche Säure zeigte einen Gehalt von 2.068 pCt. Salpetersäure. In derselben Weise wurden noch eine Reihe weiterer Versuche ausgeführt, die im wesentlichen zu denselben Resultaten führten.

Es wurde dann nochmals versucht, mit Hilfe von im Vacuum siedender flüssiger Luft möglichst sämtliche Stickoxyde zu condensiren. Dabei wurde zwar ein hellgrün gefärbtes Condensationsproduct erhalten, das im wesentlichen aus flüssigem Stickstoff bestand, bei der Verflüchtigung aber wieder den charakteristischen Geruch nach Stickstoffoxyden, sowie saure Reaction zeigte.

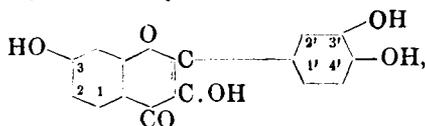
Die beschriebenen Versuche sollen demnächst in grösserem Maassstabe und unter Anwendung höherer Stromstärken wiederholt werden.

Chemisches Laboratorium der Berg-Akademie Berlin.

381. J. Berstein, C. Fraschina und St. v. Kostanecki:  
Ueber hydroxylärmere Vorstufen des Fisetins.

(Eingegangen am 27. Mai 1905.)

Vom Fisetin (3.3'.4'-Trioxy-flavonol),



leiten sich 14 hydroxylärmere Vorstufen ab. Sie sind im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren bis auf zwei erhalten worden, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Monooxyderivate des Flavons: 3-Oxy-flavon<sup>1)</sup>, 3'-Oxy-flavon<sup>2)</sup>, 4'-Oxy-flavon<sup>3)</sup>, Flavonol<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696 [1898].

<sup>2)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte 34, 1690 [1901].

<sup>3)</sup> Grossmann und Kostanecki, diese Berichte 33, 2009 [1900].

<sup>4)</sup> Kostanecki und Szabrański, diese Berichte 37, 2819 [1904].