

sationen eine vorherige Aldolisirung durchlaufen. Von einer Hinfälligkeit meines Einwandes kann nicht die Rede sein, da ich, wie aus den oben citirten Stellen hervorgeht, nur die Claisen'sche Annahme einer bei der Destillation vor sich gehenden Wasserabspaltung beanstandet und die Richtigkeit dieses Einwandes durch Versuche bewiesen habe. Zur Aufklärung der Frage, in welchem Stadium der Reaction die Wasser-, resp. Aetznatron-Abspaltung stattfindet, haben die Versuche von Stoermer und Kippe nichts beigetragen¹⁾.

442. F. v. Lepel: Zur Oxydation des Luftstickstoffes mit Hülfe des elektrischen Flammenbogens.

(Eingegangen am 21. Juni 1905.)

In meiner letzten Notiz über dieses Thema (diese Berichte 37, 13, 3470 [1904]) habe ich die Rotation der Anode und damit die Theilung der Flamme im Hochspannungs-Ofen als vortheilhaft bezeichnet, diese Behauptung durch Zahlen bestätigt und nun noch einen Schritt weiter gethan, indem ich beide Elektroden in entgegengesetztem Sinne rotiren lasse. Ueber die Apparate und Versuche des letzten Winters möchte ich Folgendes mittheilen:

A. Apparate.

I. Die Flamme bildet einen Kegelmantel von verticaler Axenrichtung. Die Anodenspitzen, bisher oxydirte Kupferdrähte, und die Kathoden — z. B. Braunsteinstücke — rotiren (cf. Skizze), weil die kleineren Rädchen R und R_1 auf den entsprechenden rotirenden Rädern r und r_1 der horizontalen, sorgfältig isolirten Antriebswellen mit ihrem ganzen Gewicht aufliegen.

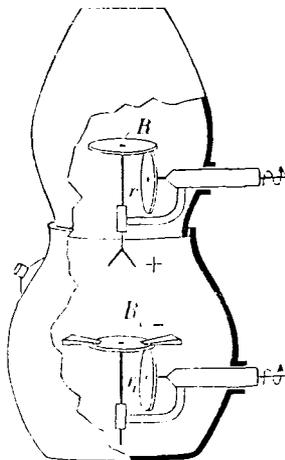
¹⁾ Der z. Th. verschiedene Verlauf ihrer Synthese ist wohl durch eine grössere Beständigkeit des α -Phenoxy- β -hydroxy-hydrozimmtsäureesters gegen Wasserabspaltung und eine leichtere Verseifbarkeit als bei dem β -Hydroxy-hydrozimmtsäureester bedingt. Wenn Stoermer und Kippe (S. 1954) zur Erklärung des Unterschiedes sehr zweifelhafte, stereochemische Speculationen hineinziehen wollen, so sollten sie jedenfalls berücksichtigen, dass die Willconus'sche Annahme, es findet beim Uebergang von gesättigten in ungesättigte Körper eine »cis«-Abspaltung leichter als eine »trans«-Abspaltung statt, unhaltbar ist, da alle bis jetzt angestellten Versuche gerade das entgegengesetzte Verhältniss aufweisen (Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 305).

Zwischen senkrechten Elektroden-Rädern bilden die Flammen niemals einen Kegelmantel mit wagerechter Axe. Denn durch die Erwärmung der Luft werden sie stets nach oben getrieben, kommen also mit den unteren Lufttheilchen, selbst bei starker Rotation der Elektroden, garnicht in Berührung.

Die Farbe der Flamme soll nicht rosa oder violett oder gar citronengelb sein, sondern blass, grünlich-gelb bis grünlich-weiss, was durch vorsichtiges Zutropfeln und Zerstäuben der früher genannten Metallsalzlösungen (diese Berichte 36, 1251 [1903]) verstärkt werden kann. Es ist vortheilhaft, wenn sich im Spectrum Kupfer-, Eisen- oder Titan-Linien zeigen.

Die günstigste Länge der Flamme hängt von der Wickelung und dem Transformationsverhältniss der bisher benutzten Inductorien, von der Grösse des Ofens und des Luftstromes ab.

II. Der Ofen muss weit und geräumig sein. Enge Röhren, wie sie neuerdings von Hrn. A. Stavenhagen angewendet werden (diese Berichte 38, 2171 [1905]), liefern, wie ich nachgewiesen habe (diese Berichte 30, 1027 [1897]), geringere Ausbeuten, abgesehen davon, dass sie eine Kühlung erfordern. Man sollte meinen, der von der Flamme durchzündete Luftstrom, welcher nirgends wohin auszuweichen vermag und der elektrischen Wirkung durchaus preisgegeben ist, der müsse naturgemäss eine enge Röhre passiren. Das Gegentheil ist der Fall! Ausserordentlich leicht entstehen schädliche Neben-Entladungen, die Hitze wird für die Reaction zu stark, das Ofenmaterial angegriffen, die Regulirbarkeit der Entladungen ganz unmöglich. Vollends, wenn die Elektroden neben- und nicht übereinander angeordnet sind, dann liegt die horizontale Flamme mit ihrer eigenthümlichen Spitze unsymmetrisch zur Axe des Ofens und übt daher auf die Lufttheilchen ungleiche chemische Wirkungen aus, giebt Anlass zu schädlichen Wirbelbewegungen, und es entstehen Rückbildungen, also schlechte Ausbeuten.



Auf Grund derartiger Beobachtungen, welche ich in diesen Blättern wiederholt mit Zahlen belegen durfte (l. c.), bin ich zu einer recht grossen Ofenform gelangt. Die nebenstehende Skizze lässt alles Erforderliche erkennen. Der Ofen besteht aus 2 dicht aufeinander passenden Theilen, deren unterer etwa 4—5 L gross ist. Die Anoden

sind zwei- und mehr-armig, die stromzuführenden Wellen mit den Triebrädchen r und r_1 werden durch Porzellanröhren dicht und isolirt eingeführt. Links in der Figur ist noch eine Oeffnung zur Zuführung von Luft- und Flüssigkeits-Tröpfchen angedeutet. Man beachte, dass der Flammenkegel-Mantel eine verschiedene Form erhalten wird; je nachdem die Anodenarme kurz oder lang, eng oder weit auseinander gebogen sind.

III. Ueber die Bedeutung des richtig eingestellten Luftstromes habe ich meine Wahrnehmungen auch bereits an dieser Stelle niedergelegt. Sie stimmen im Wesentlichen mit denen des Hrn. Stavenhagen überein; es giebt ein günstiges Maximum des Luftstromes, welches nicht überschritten werden darf. Es ist jedoch nicht gleichgültig, an welcher Stelle in Bezug auf den Flammelmantel die Luft in den Ofen eintritt. Die untenstehenden Tabellen geben darüber Auskunft. Früher liess ich die Zufuhr am Boden des Ofens erfolgen, dann in halber Höhe, dann wagerecht in die Flamme, zuletzt schräg in dieselbe. Bei der letzten Methode bin ich im Princip geblieben, nur dass ich nicht eine, sondern 4–6 solche spitz ausgezogene Röhren benutze, die in gleichen Abständen rings um die Flamme angeordnet sind.

Es ist schon oft betont (Muthmann und Hofer, diese Berichte 36, 438; v. Lepel, l. c.), dass die Lufttheilchen nur möglichst kurze Zeit mit der Flamme in Berührung sein dürfen. Deshalb suche ich alle Wirbelbewegungen der durchschlagenen Luft zu vermeiden, welche durch scharfe Kanten oder Vorsprünge im Ofen entstehen könnten. Deshalb wird die erwärmte, nach oben steigende Luft durch die aus den Zufuhröhren nachdrückende in ihrer Bewegung noch thunlichst beschleunigt.

IV. Ihr Weg führt unmittelbar aus dem Ofen in den Absorptionsraum. Es erfolgt eine natürliche und wohlfeile Abkühlung der Gase, die in gewissen Grenzen zweckmässig sein mag. Hauptsache bleibt aber ein sehr grosser Absorptionsraum, in welchem der allmählich vor sich gehende Process der Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure Zeit und Ruhe hat, ohne dass halbfertige Producte zum Schornstein hinausgejagt werden. Leider konnte ich diese Bedingung in den beschränkten Räumlichkeiten meines Laboratoriums noch nicht vollkommen erfüllen und musste in den Abgasen aus einer ca. 120 L grossen Absorptions-Vorrichtung mit Ferrosulfat noch immer Stickoxyd erkennen. Da ich ähnlich wie Hr. Stavenhagen etwa 180 L Luft in der Stunde den Ofen passiren liess, so blieb die Luft etwa 40 Minuten im Apparat, eine Zeit, die nicht ausreichte.

Der Absorptionsapparat besteht aus zwei Theilen. Den ersten, in welchem sich Wasserdampf mit dem zu Stickstoffdioxyd schon theilweise umgewandelten Stickoxyd vermischt, habe ich, diese Berichte 37, 3472 [1904], bereits beschrieben. Der zweite nimmt die Abgase des ersten auf. Diese strömen von unten nach oben, während ihnen von oben eine zerstäubte Flüssigkeit, zunächst warmes Wasser, entgegen sinkt. Mit Hilfe einer Pumpe wird das Wasser immer wieder zum Zerstäuber gefördert und reicher an Säuregehalt.

Wollte ich bei meinen Versuchen den Wasserdampf, überhaupt jede Flüssigkeit, fortlassen, so würde ich¹⁾, wie vor Anwendung der »feuchten Funkenröhren« und wie Hr. Stavenhagen, keine Salpetersäure, sondern nur salpetrige Säure bekommen. Ebenso glaube ich bestätigen zu können, dass aus einem Kolben von 50 ccm Inhalt (ich nehme an, es soll heißen 500 ccm), in welchem die starke Flamme eines 33 cm Funken-Inductors chemische Arbeit leisten soll, nennenswerthe Ausbeute nicht gewonnen werden kann. Es fehlt in der Apparatur die Stätte der Ruhe für die Bildung des Stickstoffdioxyds, und nur in den ersten Minuten der Stromwirkung konnte eine bemerkenswerthe Bildung von Salpetersäure erfolgen, weil da die noch kalte Luft des Kolbens und der Kühlschlange Material und Zeit für die Dioxydbildung darbot.

In den Bereich meiner Versuche wollte ich nach früheren Misserfolgen nochmals die Benutzung des Ozons zur Oxydation des Stickstoffdioxyds hineinziehen. Ich kann nur dankbar sein, dass die Arbeiten des Hrn. Stavenhagen mir das Aussichtslose dieses Planes klar machten.

B. Versuche.

Es war beabsichtigt, die interessante Frage zu erörtern, welche Metallsalzlösungen, in geringer Menge auf die Kathode gestäubt, die Ausbeute am vortheilhaftesten beeinflussen. — Im Laufe der Arbeiten aber traten die Forderungen der Luft- und Wasserdampf-Zuführung wieder in den Vordergrund. — Die Resultate ergeben sich am Besten aus den Tabellen; auch über eine versuchte Vorwärmung der Luft und die Abänderung der Ofenform geben die Tabellen Auskunft.

Allgemein sei noch vorher bemerkt, dass der benutzte Wehnelt-Unterbrecher mit Wasserkühlung zwar leidlich arbeitete, dass aber nach einigen Stunden bereits die Röhre um den Platinstift corrodirt war und häufig erneuert werden musste. Das Verfahren der Stickstoffoxydation steht und fällt mit der Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit der Vorrichtung, welche den hochgespannten, gleichgerichteten Flammenbogen zu Stande bringt.

¹⁾ v. Lepel, Ann. d. Chem. N. F. 46, 322 [1892].

I. Kathoden.

Datum	Rotation der Elektroden	Ampère	Volt	Strich	Temperatur d. austretenden Luft	Luftstrom ccm p. Minute	Versuchsdauer in Minuten	ccm Probeflösung erhalten		ccm Probeflösung neutralisirt KOH 10		mg Säure p. Stunde erhalten
								unten	oben	ccm unten	ccm oben	
1905 Febr.	A = 24 K = 12	11	66.8	2.5	88.2	3000	30	81	51	1.1	1.45	2072.28
»	»	11	67.0	2.5	78.2	3000	30	85	72	1.2	1.1	2283.12
4. 3.	»	11	66.8	2.5	74.3	3000	30	87	80	0.8	1.4	2288.16
6.-7. 3.	»	11	66.8	2.5	79.9	3000	30	81	63	1.05	1.75	2459.34
8. 3.		11	66.8	3	83.8	3000	30	78	67	1.15	1.90	2732.42
bis		11	67.0	3	92.5	3000	30	98	59	1.3	1.7	2867.02
31. 3.		11	67.0	3	92.0	3000	30	96	57	1.8	2.4	3900.96
1.-15. 4.		11	67.0	3.5	89.3	3000	30	92	62	1.45	2.0	3242.32
		11	67.0	3.5	106.6	3000	30	93	77	1.95	2.65	4854.32
8.-20. 2.		11	66.6	2.5	83.7	3000	30	62	76	1.45	1.5	2568.52
17.-22. 4.		11	67.1	3.5	85.2	3000	30	83	52	1.9	2.2	3428.46
		11	67.0	3.5	102.7	3000	30	103	91	1.8	2.5	5202.54

Anmerkung: »unten« und »oben« sind die beiden ringförmigen Rinnen an der ersten Absorption, aus denen die condensirte Säure abtropft.

»Strich« ist das Maass für den Winkel-Ausschlag eines Braun'schen Elektroskops. Die »Striche« geben einen ungefähren Anhalt für die Volts im sekundären Stromkreise.

I. Kathoden.

Bemerkungen

Thermometer 20 cm von der Flamme entfernt

a) Braunstein-Kathode

Induktor: 15 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

Wasser auf die Kathode,	21	Versuche
$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ auf die Kathode,	24	»
2.5 pCt.		
MnSO_4 auf die Kathode,	5	»
2.5 pCt.		
$\text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	17	Versuche
2.5 pCt.		

Induktor: 30 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

$\text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ auf die Kathode,	9	Versuche
2.5 pCt.		
} $\text{Cu. Co. Cd} = \text{Sulfate}$ auf die Kathode, ungefähr	Minim.	von etwa 300 Vers.
2.5 pCt.	Maxim.	
	Flamme: 3.5 cm lang.	
} $\text{Cu. Co. Cd} = \text{Sulfate}$ auf die Kathode, ungefähr	Minim.	von 180 Versuchen
2.5 pCt.	Maxim.	

b) Kohlen-Kathode.

Induktor: 15 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ auf die Kathode,	44	Versuche
2.5 pCt.		

Induktor: 30 cm Funkenlänge. Flamme: 3.5 cm lang.

} $\text{Cu. Co. Cd} = \text{Sulfate}$ auf die Kathode, ungefähr	Minim.	von 76 Versuchen
2.5 pCt.	Maxim.	

» $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ «: Von diesen »Kathodenflüssigkeiten« fällt alle 7 bis

8 Sekunden ein Tropfen in eine Capillarröhre und wird aus dieser durch einen sehr schwachen Luftstrom als feiner Staub in den Ofen geschleudert. So werden die Kathoden ein wenig benetzt.

II. Eintritt des Luftstromes in den Ofen.

Datum	Rotation der Elektrode	Ampère	Volt	Strich	Temperatur d. austretenden Luft	Luftstrom ccm p. Minute	Versuchsdauer in Minuten	ccm Probelösung erhalten		1 ccm Probelös. neutralis. KOH $\frac{10}{10}$		mg Säure per Stunde erhalten
								unten	oben	unten	oben	
1904												
bis	A = 24	11.5	66.0	2	60.5	3000	30	78	50	0.7	1.2	1443.96
9. 12.	K = 12	11.75	65.5	2	91.2	3000	30	70	52	1.0	2.0	2182.40
1905												
26. 1.	»	11.0	66	2.50	87.0	3000	30	77	70	1.3	1.3	2407.86
25. 1.	»	11.0	68.5	2.25	79.3	3000	30	76	82	1.25	1.2	2436.08
12. 1.	»	11.0	66.6	2.50	79.2	3000	30	96	63	1.5	1.1	2687.58
14. 2.	»	11.0	66.6	2.50	90.3	3000	30	78	69	1.7	1.45	2928.70

III. Form des Ofens.

1905	A = 24 K = 12											
9. - 12. 5.		11	67.1	3.5	92.3	3000	30	95	70	1.3	1.85	3187.10
13. - 25. 5.		11	67.0	4	93.3	3000	30	94	25	2.3	2.8	3604.12
26. - 31. 5.		11	67.0	4	87.0	3000	30	63	58	2.6	2.35	3780.68

II. Eintritt des Luftstromes in den Ofen.

Bemerkungen

Thermometer 20 cm von der Flamme entfernt.

Induktor: 15 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

{ Kohlen-Kathoden mit $\frac{\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4}{2.5 \text{ pCt.}}$. Eintritt am Boden \

- | | | | | | |
|---|---|---|---|-------------------|---|
| » | » | » | » | schräg nach unten |  |
| » | » | » | » | horizontal |  |
| » | » | » | » | schräg nach oben |  |
| » | » | » | » | mehrtheilig |  |

III. Form des Ofens.

Induktor: 30 cm Funkenlänge. Flamme: 3.5 cm lang.

$\frac{\text{Cu; Co; Cd-Sulfate}}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf Kohlen-Kathode

Tonnen-Ofen, ca. 8 Ltr. Inhalt



drei Versuchsreihen à 15 Versuche

Kegel-Ofen, ca. 6 Ltr. Inhalt



vier » à 15 »

Kugel-Ofen, ca. 5 Ltr. Inhalt



vier » à 15 »

IV. Vorwärmung der Luft.

Datum	Rotation der Elektrode	Ampère	Volt	Temperatur des Luftstromes		Luftstrom ccm p. Minute	Versuchsdauer in Minuten	ccm Probelösung erhalten		1 ccm Probelös. neutralis. KOH 10		
				Strich	ein- tret.			aus- tret.	unten	oben	ccm unten	ccm oben
1904	A = 24 K = 12											
19. 11.		12	65.7	2.5		167.7	3000	30	91	44	0.75	0.55
		12	65.7	2.5	110	176	3000	30	76	50	0.85	0.65
		12	66.0	2.5		174	3000	30	73	30	1.55	1.60
		12	65.0		109	179	3000	30	79	40	0.75	0.65
1905												
12.-23. 1		11	66.3	2.5		78.7	3000	30	100	64	1.3	1.2
		11	66.8	2.5	75.7	81.8	3000	30	76	94	1.15	1.10
		11	67.1	2.25		75.3	3000	30	75	75	1.15	1.15
		11	65.0	2.25	116	80.0	3000	30	69	62	0.75	1.10

Aus dem ersten Abschnitt der Tabellen »Kathoden« lässt sich wieder der Unterschied in der Ausbeute zu Gunsten der Kohlen-Kathode erkennen; dann aber auch der Vortheil der zusammengesetzten Kathodenflüssigkeit im Vergleich zu $\frac{\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ allein.

Es ist noch nicht festgestellt, wie weit und mit welchen Mitteln die Ausbeute sich steigern lässt. Die Verlängerung der Flamme war jedenfalls nützlich.

Die verschiedenen Arten des Luft-Eintritts im 2. Abschnitt der Tabellen liessen sich nur durch fortgesetzte Versuche nach ihrer Brauchbarkeit ermitteln.

- ad 1: die Versuche bis Dezember vorigen Jahres
- ad 2: 23 Versuche, davon 1 mit mehr Ausbeute als 2300 mg
- ad 3: 21 » » 2 » » » » 2300 •
- ad 4: 26 » » 8 » » » » 2300 »
- ad 5: 21 » » 15 » » • » 2300 »

IV. Vorwärmung der Luft.

mg Säure per Stunde erhalten	Bemerkungen
	a) horizontaler Ofen. — Anode: Kupferdrath. Kathode: Titan- eisen mit Titanchlorid. Thermometer 7 cm von der Flamme entfernt.
1165.28	} vier grössere Versuchsreihen dieser Art.
1222.20	
1661.84	
1069.76	
	b) senkrechter Ofen. — Anode: Kupferdraht. Kathode: Kohle mit $\frac{\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ Thermometer 16 cm von der Flamme entfernt.
2667.68	} sechs grössere Versuchsreihen dieser Art.
2403.32	
2172.10	
1510.68	

Die Vorwärmungs-Versuche betrachte ich als misslungen, weil die Temperatur-Erhöhung eine ganz unerhebliche ist. Die Luft muss wohl stärker erhitzt werden.

Ueber die Ofenform stellte ich Versuche an, weil die Apparate von Glas zu häufig zerspringen. Wenn man, wie ich beabsichtige, den Ofen unter vermehrtem Luftdruck benutzen will, dann muss man allerdings darauf bedacht sein, die günstigste Form und Grösse zu wählen. —

Ich werde mir erlauben, über meine Beobachtungen späterhin Weiteres mitzutheilen.

Wiack bei Gützkow, Neuvorpommern, im Juni 1905.