

0.1366 g Subst.: 0.2756 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.17, H 8.05.

Gef. » 55.03, » 8.37.

Diese letztere ist aber flüssig, erstarrt auch nach wecheulangen Stehen nicht und ist auch nach dem Impfen mit reiner γ -Methylpimelinsäure nicht zum Krystallisieren zu bringen. Genau so resistent erweist sie sich bei Impfversuchen mit β -Methylpimelinsäure und dürfte ein annähernd äquimolekulares Gemenge der beiden Säuren darstellen; denn, wie wir mit reinen, uns von Hrn. Prof. Einhorn freundlichst zur Verfügung gestellten Proben der beiden Säuren feststellen konnten, erniedrigen sie gegenseitig ihre Schmelzpunkte so, daß beim Molekularverhältnis 1:1 eine auch in Eis flüssig bleibende Mischung resultiert. Jedenfalls folgt daraus, daß das mit Hilfe von Quecksilberchlorid dargestellte γ -Picolin nichts weniger wie einheitlich ist, und die Ahrens'sche Reinigungsmethode erscheint leider völlig illusorisch.

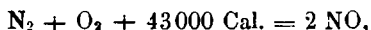
477. Franz Fischer und Emil Hene: Über den Chemismus der Stickoxyd-Bildung im Hochspannungsbogen.

[Aus dem Elektrochem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1912.)

I.

Seitdem sich die Technik mit der Herstellung von Stickoxyden aus Luft befaßt, sind auch zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten erschienen, die das Studium der Stickoxyd-Bildung bei hoher Temperatur zum Gegenstande haben. Man nimmt heute an, daß die Reaktion nach der Gleichung:



also unter Energieaufnahme verläuft. Es ist ferner insbesondere durch die bekannten Arbeiten von Nernst und auch von Haber gezeigt worden, daß die Konzentration des entstehenden Stickoxydes mit der Temperatur wächst, so wie es die Thermodynamik für Systeme verlangt, die sich unter Energieaufnahme bilden. Daß das Massenwirkungsgesetz gilt, haben Le Blanc und Nüranen¹⁾ gezeigt, indem sie für verschiedene Stickstoff-Sauerstoff-Gemische die erreichbaren Stickoxyd-Konzentrationen ermittelten.

¹⁾ Z. El. Ch. 13, 297 [1907].

Bei allen diesen Versuchen mußte mit rascher Abkühlung gearbeitet werden, damit so ein Wiederzerfall des entstandenen Stickoxydes verhindert wurde. Glücklicherweise zerfällt aber das Stickoxyd unterhalb 1000° nur noch langsam.

II. Scheinbare Abweichungen.

a) Die rein thermische Bildung des Stickoxydes im elektrischen Flammbogen ist in Zweifel gezogen worden, weil Haber¹⁾ und seine Mitarbeiter, insbesondere beim sog. kalten Bogen, viel größere Konzentrationen an Stickoxyd erhielten, als man durch Extrapolation der Werte hätte erwarten können, die Nernst bei niedrigeren Temperaturen, z. B. im Platinrohr, erhalten hatte. Deshalb nahm man an, daß im Flammbogen außer den thermischen noch andere elektrische Ursachen für die Entstehung des Stickoxydes in Betracht kämen.

b) Bei einer Untersuchung über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes fanden Grau und Russ²⁾, daß bei sonst gleich bleibenden Bedingungen, bei konstanter Stromstärke und Länge des Bogens das Massenwirkungsgesetz scheinbar nicht mehr genau gilt, wenn der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches hoch wird. Es bildete sich dabei mehr Stickoxyd, als man nach dem Massenwirkungsgesetz erwartet hatte. Nachher stellte sich aber heraus, daß mit zunehmendem Sauerstoffgehalt trotz gleicher Stromstärke und Länge des Bogens der Spannungs- und damit der Wattverbrauch sich vergrößerte. Wurde dieser höhere Energieverbrauch berücksichtigt bzw. vermieden, dann stimmte das Massenwirkungsgesetz.

III. Die Idee der Stickstoff-Aktivierung.

Die unter a) und b) erwähnten Mehrausbeuten sind auf physikalischem Wege erklärt worden. Uns will scheinen, als ob es dafür eine einfachere chemische Erklärung gäbe und zwar scheint uns in beiden Fällen, sowohl im kalten Bogen (a), als bei hohen Sauerstoff-Konzentrationen (b), als ob die Bedingungen, welche die Ozonbildung befördern, hierfür maßgebend sind.

Wir kommen, wenn wir unsere eigenen Beobachtungen beschrieben haben, wieder darauf zurück. Zunächst wollen wir einen älteren Erklärungsversuch wiedergeben.

Bezüglich der Veränderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur fordert die Thermodynamik nur, daß bei Erhöhung der Temperatur die Systeme sich so verändern, daß sie der Temperaturerhö-

¹⁾ Z. El. Ch. 13, 727 [1907].

²⁾ Z. El. Ch. 13, 573 [1907].

hung entgegenarbeiten, also Energie verschlucken, daß infolgedessen dissoziierbare Systeme mit steigender Temperatur sich fortschreitend dissoziieren. Aus diesen Gründen ist wohl auch Escales zu der nachfolgenden Ansicht gekommen, die wir nicht kürzer wiedergeben können, als wenn wir hier zitieren, was auf der 8. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft in Dresden (1906) über diese Frage gesagt worden ist¹⁾ (Hauptverhandlungsgegenstand war die Salpetersäure-Gewinnung aus Luft):

Escales-München: »Ich möchte mir die Frage erlauben, ob man den Versuch gemacht hat, diese Verbrennungsvorgänge (des Stickstoffs) zu teilen. Wenn wir eine rein thermische Wirkung haben, so muß man wohl annehmen, daß die erste thermische Wirkung eine Dissoziation ist, die den Stickstoff aktiviert. In zweiter Linie käme dann der Verbrennungsprozeß. Davon ausgehend kann man vielleicht den Versuch machen, reinen Stickstoff auf eine sehr hohe Temperatur zu erhitzen, um ihn in die Atome zu zerlegen, den Sauerstoff aber nicht zu erhitzen. Man wird dann vielleicht günstigere Gleichgewichtsbedingungen bekommen. Hierbei würde man also zunächst den Stickstoff so hoch erhitzen, daß er aktiviert wird. Das ist der erste Prozeß. Dann zur Durchführung des zweiten thermischen Vorganges hätte man diesen ganz hoch erhitzten Stickstoff mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammenkommen zu lassen. Man hat dann vielleicht günstigere Bedingungen zur Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxyd.«

»Ich möchte mir die Frage erlauben, ob dies technisch durchführbar ist. Natürlich müßte man dann mit Linde-Luft arbeiten, bezw. nach dem Linde-Verfahren zunächst reinen Stickstoff und Sauerstoff herstellen.«

Nernst-Berlin: »Ich darf vielleicht erwidern, daß eine Dissoziation des Stickstoffs in die Atome bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist.«

Escales-München: »Irgend etwas muß doch vorgehen, um den Stickstoff zu aktivieren.«

Nernst-Berlin: »Ich glaube nicht, daß reiner Stickstoff an sich aktivierbar ist. Sauerstoff ist aktivierbar, weil da Ozon entsteht. Aber beim Stickstoff ist etwas derartiges noch nicht beobachtet worden. Es ist ja natürlich immer möglich, daß man das eines Tages findet.«

In neuerer Zeit glaubt nun Strutt²⁾, diesen »aktiven« Stickstoff tatsächlich gefunden zu haben, und man könnte denken, daß sich obige Frage im Sinne von Escales entscheiden ließe. Strutt hat jedoch gefunden, daß sein sogenannter »aktiver Stickstoff«, den er in einer Vakuumröhre unter ganz besonderen Bedingungen erhalten hat, gar nicht mit Sauerstoff reagiert. Auf diesem Wege scheint also eine Erklärung nicht möglich zu sein.

Wir gestehen, daß wir anfänglich ebenfalls gedacht haben, daß eine Aktivierung des Stickstoffs unter bestimmten Bedingungen doch

¹⁾ Z. El. Ch. 12, 539 [1906].

²⁾ Proc. Roy. Soc. London, Series A, Vol. 85, Nr. 577 und 579.

möglich wäre, und daß man besonders hohe Ausbeuten an Stickoxyd bekäme, wenn man den nach der Gleichung:



»aktivierten« oder besser »aufgespaltenen«¹⁾ Stickstoff sehr schnell mit Sauerstoff zusammenbrächte. Aber das Experiment hat uns sehr bald eines Besseren belehrt. Wir geben hier nur eine kurze Zusammenfassung der Resultate; eine derart ausführliche Beschreibung der Versuche, daß sie nachgeprüft werden können, findet sich in der Dissertation Hene (Technische Hochschule Berlin).

IV. Versuche mit der Funkenstrecke.

Funkt man reinen Sauerstoff (Kondensator-Entladung), während er aus einer Quarzcapillare austritt, und läßt ihn in geschlossener Apparatur auf reinen Stickstoff treffen, so erhält man 6.5-mal mehr Stickoxyd, als wenn man unter sonst gleichen Bedingungen den Stickstoff funkt und ihn auf reinen Sauerstoff blasen läßt. Das Resultat ist also gerade umgekehrt, als wir es erwartet hatten: Ein Volumen Sauerstoff verschluckt beim Funken offenbar mehr Energie, als das gleiche Volumen Stickstoff. Wurde unter den gleichen Bedingungen Luft gefunkt und in Sauerstoff geblasen, so entstand 4-mal, wurde sie in Stickstoff geblasen, so entstand 2-mal so viel Stickoxyd, als wenn reiner, gefunkt Stickstoff auf reinen, ungefunkten Sauerstoff geblasen wurde.

Tabelle 1.

Gefunktes Gas	Ungefunktetes Zumischungsgas	Teile NO
N ₂	O ₂	1
N ₂	Luft	1.5
Luft	N ₂	2
Luft	Luft	3.5
Luft	O ₂	4
O ₂	Luft	5
O ₂	N ₂	6.5

V. Versuche mit dem Lichtbogen.

In einer mit Wasser gekühlten Quarzapparatur wurde ein Hochspannungswechselstrom-Lichtbogen von konstanter Stromstärke erzeugt; die Spannung beim Durchgang von Luft durch den Bogen betrug 970 Volt. Mit einem Präzisionswattmeter wurde der Wattver-

¹⁾ Die Aufspaltungswärme für N₂ ist noch unbekannt, aber sicher sehr groß.

brauch des Bogens ermittelt. Strömte Luft durch den Bogen, so erhielt man, wenn man der Luft sofort an der Austrittsstelle Sauerstoff, bezw. Luft, bezw. Stickstoff beimischte, Stickoxyd-Konzentrationen von 7.8, bezw. 7.4, bezw. 5.9 Volumprozent NO, bezogen auf das angewendete Luftvolumen.

Tabelle 2.

Von dem Lichtbogen durchsetztes Gas	Nicht durch den Bogen gegangenes Zuzmischungsgas	Vol.-Prozente NO bezogen auf das durch den Boden gegangene Luftvolumen
Luft	N ₂	5.9
Luft	Luft	7.4
Luft	O ₂	7.8

Man sieht also, daß dieselben Verhältnisse wie beim Kondensatorfunken auch im Hochspannungs-Lichtbogen vorhanden sind. Dabei war der Wattverbrauch im Bogen stets genau 100 Watt, ganz unabhängig von der Geschwindigkeit der Zuzmischungsgase.

An und für sich könnte man die verschiedenen Ausbeuten durch Eindringen des Zuzmischungsgases in den Bogenraum zu erklären versuchen; dem widerspricht aber die Gleichheit des Wattverbrauches in allen Fällen; denn dieser müßte sich mit der Zusammensetzung des durch den Bogen strömenden Gases ändern, wie man aus der erwähnten Arbeit von Grau und Russ weiß. Es hätte nur noch sein können, daß infolge apparativer Verhältnisse unser Wattmeter auf die Veränderung der Gaszusammensetzung im Bogen nicht reagierte. Wir haben deshalb die Luft vor dem Eintritt in den Bogen mit Sauerstoff gemischt und dann mit der gleichen Geschwindigkeit wie früher durchstreichen lassen. Es ergab sich:

Für die Luft wieder genau 100 Watt.

Für verkehrte Luft (4 Tle. O₂, 1 Tl. N₂) . . . 119 »

Das Wattmeter war also empfindlich genug.

Die außerhalb des Bogens stattfindende Zunahme an Stickoxyd bei zunehmendem Sauerstoffgehalt des Zuzmischungsgases kann demnach weder auf erhöhten Wattverbrauch (wie bei Grau und Russ) noch auf etwaige Kühlwirkung zurückgeführt werden. Die einzige Ursache ist offenbar die Aktivierbarkeit des Sauerstoffs.

VI. Versuche mit der stillen Entladung.

Bei diesen Versuchen wurde Luft in einer aus Quarz gefertigten Siemensschen Ozonröhre mit innerem und äußerem Platinbelag der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt.

Es ist bekannt, daß beim Durchladen von Luft im Ozonrohr bei Zimmertemperatur, im besondern bei stagnierender Luft und langer Durchladungszeit, Stickoxyde entstehen ¹⁾.

Wenn die Oxydation des Stickstoffs dem primär entstehenden Ozon zuzuschreiben ist, so mußte man mehr NO erhalten, wenn durch Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem bei der Durchladung entstehenden Ozon und dem vorhandenen Stickstoff vergrößert wurde. Wir haben deshalb die Durchladung der Luft bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. (Wenn das Quarzrohr die Temperatur des rotglühenden Ofens (700°) erreicht hatte, war die bläuliche Entladung im Quarzrohr noch deutlich zu erkennen.) Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 3.

Jedesmal durchströmten 0.3 l Luft das Rohr in 5 Minuten.

Temperatur: 20° 380° 430° 510° 700°.

Vol.-Proz.: 0.00 0.02 0.02 0.04 0.06.

Bezüglich der analytischen Methode muß auf die Dissertation Hene (Technische Hochschule Berlin) verwiesen werden.

Obwohl also, wie bekannt, bei der stillen elektrischen Entladung bei hoher Temperatur kein Ozon mehr beobachtet wird, so erhalten wir doch eine mit der Temperatur zunehmende Oxydation des Stickstoffs.

VII. Die Sauerstoff-Aktivierung.

Alle diese Beobachtungen erscheinen leicht verständlich, wenn man annimmt, daß im Funken, im Lichtbogen und bei der stillen Entladung die Sauerstoffmoleküle sich teilweise dissoziieren. Daß die Stickstoffmoleküle schwerer als die Sauerstoffmoleküle dissoziieren, d. h. daß sie viel fester an einander haften, gibt die Erklärung für die bekannte chemische Trägheit des Stickstoffs.

Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir annehmen, daß die Aufspaltungswärme für das Sauerstoffmolekül so groß ist, daß von den Sauerstoffatomen aus betrachtet, sowohl die Ozonbildung, als die Stickoxydbildung als exotherme, während des Beginnes der Abkühlung freiwillig verlaufende Vorgänge betrachtet werden können.

Die zugeführte Energie würde demnach dissoziierend auf die Sauerstoffmoleküle einwirken. Außerhalb des Bogens verlaufen dann neben einander die Rückbildung von molekularem Sauerstoff und die Reaktion der Sauerstoff-Atome mit O₂ und N₂ unter Bildung von O₂

¹⁾ Vergl. besonders Ehrlich und Russ, Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. Wien 120 [1911].

und Stickoxyd. Ob letzteres direkt entsteht, oder ob sich vorübergehend erst N_2O bildet, wäre interessant zu wissen, wir vermuten es auf Grund der Bildungswärme.

Was man von den Produkten schließlich vorfindet, hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab; wir verweisen diesbezüglich auf die Arbeiten des einen ¹⁾ von uns mit Braehmer und mit Marx. Ob die Sauerstoffatome direkt den Stickstoff angreifen, oder ob zuerst Ozon entsteht ²⁾, das dann den Stickstoff angreift, bleibt vorerst unentschieden. Für das Ergebnis der Arbeit, daß nicht eine Aktivierung des Stickstoffs, sondern eine Aktivierung des Sauerstoffs der Stickoxydbildung vorausgeht, erscheint die Entscheidung dieser Frage belanglos.

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß der Bildung des Stickoxydes in der Hochspannungsflamme eine Aktivierung des Sauerstoffs und nicht des Stickstoffs vorausgeht.

2. Wie die Tabelle Nr. 1 zeigt, erhält man die größte Ausbeute an Stickoxyd, wenn gefunkteter Sauerstoff auf ungefunkteten Stickstoff trifft. Man erhält dabei größere Mengen Stickoxyd, als wenn man Luft funkt und sie dann auf Luft treffen läßt, und zwar fast doppelt soviel. Die geringste Menge Stickoxyd wird erhalten, wenn man den Stickstoff funkt und ihn auf reinen Sauerstoff bläst.

3. Läßt man die aus dem Hochspannungslichtbogen austretende Luft in Sauerstoff strömen, so wird bedeutend mehr Stickoxyd erhalten, als wenn man sie mit Luft oder gar mit Stickstoff vermischt und damit abkühlt.

4. Es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, daß man erheblich bessere Stickoxydausbeuten auch in der Praxis bekommt, wenn man nicht Luft durch die Hochspannungsflamme leitet, sondern unter Anwendung von Magnetit-Elektroden nur Sauerstoff durchführt und diesen dann schnell mit Stickstoff mischt und abkühlt. Man würde also die Luft erst nach dem Lindeschen Verfahren fraktionieren, den Sauerstoff der Hochspannungsflamme aussetzen und ihn nachher mit dem Stickstoff vermischen.

Charlottenburg, Oktober 1912.

¹⁾ B. 89, 940—968; 2557—2566, 3631—3647 [1906]; 40, 443—458 [1907].

²⁾ Auch von O_3 ausgehend ist die Bildung von NO exotherm.

