

534. E. Mohr: Spaltbarkeitsbeweis ohne directe Spaltung und ohne Zuhülfenahme optisch activer Substanzen.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Der von mir in diesen Berichten kürzlich besprochene Spaltbarkeitsbeweis ohne directe Spaltung und ohne Zuhülfenahme optisch activer Substanzen¹⁾ ist nicht neu. Hr. St. Kipping macht mich freundlichst darauf aufmerksam, dass er zusammen mit Hall bereits 1901 dieses Princip ausgesprochen und die Brauchbarkeit desselben an einigen Beispielen erwiesen hat, die zum Theil 1901, zum Theil 1904 veröffentlicht sind²⁾. Die Priorität gebührt also in jeder Hinsicht Hrn. Kipping und seinen Mitarbeitern. Die betreffenden Arbeiten waren mir leider unbekannt geblieben.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

535. F. v. Lepel: Zur Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Flammenausbeute bei Theilung der Flammenbahn.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Bei comparativen Versuchen über die Einwirkung verschiedener Metalle auf den Flammenbogen ist es oft nöthig, den hochgespannten Strom mit Hilfe eines rotirenden Vertheilers gleichzeitig durch mehrere Entladungsapparate zu leiten, um unter gleichen Voraussetzungen arbeiten zu können.

Mit etwa 6 Amp. und 14 Volt erreicht man aus jeder von zwei parallel geschalteten Entladungsröhren annähernd dieselbe Säuremenge, wie aus einer einzelnen. Zwei lassen also das Resultat beinahe verdoppeln, eine Dreitheilung ist aber schon wenig, eine Viertheilung garnicht mehr zweckmässig. Die Elektroden waren hierbei unbeweglich.

Diese Zweitheilung habe ich unter Anwendung des Wagner-Unterbrechers und eines rotirenden Vertheilers, welcher mit den Kathoden beider Apparate durch getrennte Drähte in Verbindung steht, beibehalten. Der Wehnelt-Unterbrecher verlangte zwar eine Vergrösserung des Entladungsraumes, weil bei 8 Amp. und 75 Volt durch

¹⁾ Diese Berichte 37, 2702 [1904].

²⁾ Kipping und Hall, Journ. chem. Soc. 79, 442 [1901]; Chem. Centralbl. 1901 [I], 742, 1008; Kipping und Salway, Journ. chem. Soc. 85, 438 [1904]; Chem. Centralbl. 1904 [I], 954, 1445.

die stärkere Erwärmung das Dichtungsmaterial zu schmelzen begann, sonst aber blieb der Apparat unverändert.

Amp.	Volt	Flüssigkeit	Zeit Min.	Erhalten ccm	mg Säure	Zusammen 1/2 Std.	In 1 Std.
Mit Wagner-Unterbrecher:							
6	16	in A $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca(MnO}_4)_2 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	30	2	73.71	149.31	298.62
		in B $\left\{ \begin{array}{l} \text{Li}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$			75.60		
6	16	A $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	30	2	80.01	156.24	312.48
		B $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$			76.23		
Mit Wehnelt-Unterbrecher:							
8	70	A $\left\{ \begin{array}{l} \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	30	4	302.4	453.6	907.2
		B $\left\{ \begin{array}{l} \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$			151.2		
8	70	A $\left\{ \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	30	4.5	368.5	633.1	1266.2
		B $\left\{ \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$			264.6		

Ein Vergleich der Ausbeuten bei Benutzung der beiden Unterbrecher lässt sich nach folgendem Versuch zusammenstellen:

Wagner	A $\left\{ \begin{array}{l} \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	6 Amp. 14 Volt; 440.8 mg Säure.
	B $\left\{ \begin{array}{l} \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	
Wehnelt	A $\left\{ \begin{array}{l} \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	7 » 65 » ; 714.4 » »
	B $\left\{ \begin{array}{l} \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 2.5 \text{ pCt.} \end{array} \right\}$	

Die Elektroden waren auch hier unbeweglich.

Es ergibt sich, dass der Wehnelt-Unterbrecher bei diesen annähernd gleichen Proben 5.4 Mal mehr Kraft erfordert und nur 1.6 Mal mehr Ausbeute liefert als der Wagner-Unterbrecher. An 65 pCt. der elektrischen Energie gehen beim Wehnelt-Unterbrecher als Wärme verloren.

Die Ursache davon, dass zwei solche Entladungsapparate zusammen stets eine grössere Ausbeute liefern als ein einzelner, mag darin liegen, dass die Flamme in diesem zu lange auf dieselben Lufttheilchen wirkt und dadurch die Stickoxydmoleküle wieder zerstört, welche sie soeben entstehen liess. Aber der für zwei Flammen erforderliche Vertheiler zeigt starke Unterbrechungsfunken beim Uebergang von einer Kathodenleitung zur anderen, arbeitet also mit Energie-Verlust.

Deshalb wurde eine ähnliche Flammentheilung in einer einzelnen Kugelhöhre (1 L Inhalt) dadurch versucht, dass sich die gabelförmigen Anodenspitzen schnell rotirend an der breiten Kathodenplatte vorbeibewegen konnten. Auch unter solchen Umständen beeinflussten die Flammenlänge, der Luftstrom, das Material der Elektroden, die Art der Kathodenflüssigkeit und nicht zum mindesten die Rotationsgeschwindigkeit der Anodenarme die Ausbeute an Säure.

Als nun die Ampères und Volts gesteigert wurden, ging aus der bisherigen 1 m hohen Absorptionsröhre ausserordentlich viel Stickoxyd verloren (Bräunung von Eisensulfatlösung durch abgesaugte Luft). Erst nach allmählicher Vergrößerung dieses Gefässes bis auf ca. 60 L und durch Einströmenlassen von Wasserdampf anstatt der Wasserzerstäubung gelang es, die Verluste erheblich herabzudrücken. Bei einem Luftstrom von 1800—2000 ccm pro Minute wurden mit 12 Amp. 70 Volt primär in 1 Stunde aus 100 ccm Flüssigkeit (condensirtem Wasserdampf) 2.419 g Säure erhalten. (Als Kathodenflüssigkeit diente $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

2.5 pCt.

Der Erfolg sank aber sehr herab, als nun zwei solche Vorrichtungen mit rotirenden Anoden und dem Vertheiler benutzt werden sollten. Die Apparate mit Wagner- und auch die mit Wehnelt-Unterbrecher und festen Anoden waren relativ klein; von $1\frac{1}{2}$ —2 bzw. 4 L Inhalt. Auch die Stromzahlen 6 Amp. 14 Volt = 84 Watt bewegten sich in bescheidenen Grenzen. Neuerdings dagegen ist der Rauminhalt auf 60 L, die Watts auf ca. 780 (12 Amp. 65 Volt) gestiegen, jener im Verhältniss 1:15, diese wie 1:9. Jetzt lieferte A allein 2.4 g, B allein 1.5 g, aber A + B im Maximum 1.5 g Säure pro Stunde. Deshalb erschien eine genauere Prüfung aller bisher bekannten Umstände nöthig, deren Ergebnisse die folgende Tabelle veranschaulichen möge. Es sei bemerkt, dass die Condensationsflüssigkeit, also die verdünnte Säure, an einer oberen und an einer unteren Stelle der ca. $2\frac{1}{2}$ m hohen Absorptionsröhre aus einer ringförmigen Rinne abtropfen und so jede Parthie für sich untersucht werden konnte. Der Wasserdampf strömte etwa in der halben Höhe des Apparats von oben nach unten, die Luft, welche in den Flammenraum eintrat, in entgegengesetzter Richtung. Jeder Versuch dauerte etwa zwei Stunden, weil zunächst dafür gesorgt werden musste, dass sich die Gase gleichmässig in dem grossen Absorptionsraum vertheilten. Dann erst konnten die Versuchsproben alle 15 Minuten entnommen und die gleichmässigen, gewöhnlich die letzten, als brauchbar angesehen werden. Einige Versuche sind vier- und fünf-fach wiederholt. Die Ergebnisse stehen in der letzten Reihe. Die Temperatur

wurde stets an derselben Stelle, 20 cm von der Flamme gemessen, die Kathoden wiederum mit angesäuerter Kupfersulfatlösung befeuchtet.

Amperes	Volt	Temperatur	ccm Luft pro Minute	Zeitdauer	ccm erhalten A + B		1 ccm Probe = $\frac{\text{KOH}}{10}$				mg Säure berechnet	
					unten	oben	unten A	oben B	unten A	oben B	in 1 Std. aus A + B erhalten	aus anderem Versuch

Keine Anoden-Rotation.

12	55	62	600	15	72	3	0.2	0.6	0.4	0.7	819.00	—
12	56	57.60	1200	15	87	7	0.3	0.25	0.38	1.1	872.56	—
12	55	58	2400	15	89	15	0.28	0.32	0.54	1.48	1070.28	—
12	61	58	3600	15	65	20	0.38	0.38	0.98	1.34	1239.28	—

Anoden-Rotation 4.

12	55/54	49/51	600	15	59	13	0.1	0.2	0.1	0.3	289.80	—
12	54	47/48	1200	15	63	15	0.2	0.2	0.2	0.35	415.68	—
12	55	47/48	1600	15	71.5	20.5	0.2	0.15	0.3	0.4	495.36	—
12	57	58	2700	15	67	12.5	0.25	0.2	0.5	0.4	517.72	—

Anoden-Rotation 12.

12	58	46	600	15	72	17	0.24	0.38	0.24	0.38	575.50	—
12	58	50	1200	15	70	13	0.3	0.3	0.3	0.46	651.48	—
12	55	54	2400	15	49	27	0.5	0.34	0.48	0.9	953.60	894.76
12	61	58	3600	15	74	26	0.26	0.20	0.86	0.78	957.40	913.68

Anoden-Rotation 24.

12	56	53	600	15	68	13.5	0.6	0.4	0.95	1.38	1209.96	—
12	57	61	1200	15	82	15	0.65	0.45	0.9	1.6	1571.94	1551.60
12	59	61	2400	15	80	16 1/2	0.65	0.35	0.6	1.2	1364.42	1281.56
12	58	55	3600	15	73	16 1/2	0.7	0.35	0.4	0.7	1230.20	—

Anoden-Rotation 36.

12	61	51	600	15	92	12	0.5	0.45	0.4	0.65	870.64	—
12	56	52	1200	15	82	16	0.3	0.35	0.4	0.55	1120.56	1253.16
12	60	55	2400	15	72	32	0.25	0.25	0.45	0.70	940.76	954.76
12	60	60	3600	15	73	29	0.25	0.3	0.35	0.9	920.40	—

Aus dieser Zusammenstellung lässt sich folgern:

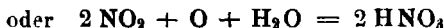
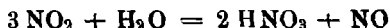
1. Bei gleichen Watts ist die Ausbeute abhängig von der Stärke des Luftstromes (zwischen 600 ccm und 3600 ccm pro Minute in beiden Röhren zusammen) und von der Anodenrotation.

Rotiren die Anoden nicht oder langsam (4—12 pro Secunde), so ist ein starker Luftstrom vorthellhaft, ein langsamerer dagegen bei schneller Rotation. Im letzteren Falle würde also vielleicht — so könnte man sich's vorstellen — die Wirkung des einzelnen Flammentheiles vermindert und dieser Fehlbetrag durch häufigere Einwirkung auf dieselben Luftpartikel ausgeglichen.

2. Die Temperatur wurde durch die zugeführten Luftmengen nicht erheblich verändert. Deshalb scheint sie bei der Reaction nicht die Hauptrolle zu spielen, sondern die Dauer der Flammenwirkung auf die Lufttheilchen viel wichtiger zu sein. Schwankten doch die Luftmengen im Verhältniss 1:6, während die Temperatur sich nur in den Grenzen zwischen 46° und 61° bewegte. Im allgemeinen stieg die Temperatur an der Beobachtungsstelle mit der Luftgeschwindigkeit.

3. Mittlere Anodenrotation und mittlerer Luftstrom lieferten bei diesen Apparaten die grösste Ausbeute.

4. Die aus dem oberen Theil der Absorptionsvorrichtung gewonnene Säure ist die stärkere. Denn hier sind die Gase in dem grossen 40 Literballon längere Zeit mit Luft und Wasserdämpfen in Berührung als in der relativ engen unteren Röhre. Man erkennt, dass eine gewisse Zeitdauer für die Bildung von Salpetersäure nach den Gleichungen:



erforderlich ist.

Es müssen also die Watts, die Luftmenge und die Anodenrotation der Grösse der ganzen Apparatur angepasst werden, was zunächst wohl nur durch Versuche festzustellen, hier aber, wie mir scheint, nicht der Fall gewesen ist. In dieser Unstimmigkeit liegt wohl die Erklärung für die relative Minderausbeute aus den grossen Apparaten im Vergleich zu den früheren kleinen bei gleichzeitiger Benutzung zweier Flammen und fester Elektroden.

Blieb in einer einzelnen Röhre die Anode unbeweglich, so erhielt ich 335.12 mg Säure pro Stunde, während ich bei rotirender Anode 546.10 mg in derselben Zeit erzielte. Dies Beispiel für viele.

In der Anodenrotation und damit in der Theilung der Flammenbahn liegt also ein Vortheil. Nun liegt es nahe, an möglichst vielen Stellen im Entladungsraum solche Flammen herzurichten und die Luft so durch diesen Flammenmantel hindurchzuführen, dass sie einen anderen Weg nach dem Absorptionsraum nicht nehmen kann. Beide Elektroden rotiren und bestehen aus befeuchteten Metalloxyden.

Ueber die Versuche, welche ich mit einem solchen Apparat anstellte, werde ich demnächst Mittheilung machen.

Wieck bei Gützkow, Juli 1904.