

der Kohlensäureadsorptionspatrone in den etwa 7 l fassenden Atembeutel, der zum Auffangen der Atemstöße und zur Aufnahme einer gewissen Sauerstoffreserve für die Spitzenleistung dient. Durch das Einatemungsventil und den linken Faltenschlauch gelangt die Luft zur Einatmung. Nicht verbrauchter Sauerstoff entweicht durch das mit einer Membran über einen Hebel automatisch betätigte Sicherheitsventil.

Wichtig ist die niedrige Temperatur der Einatemungsluft. Die Bindung der Ausatemungsprodukte in der Kalipatrone erzeugt bei einer Marschleistung von 7 km/h etwa 126 Calorien, welche die die Patrone verlassende Luft bis auf 120° erwärmen. Auf dem Wege bis zum Munde muß diese Temperatur auf unter 50° gebracht werden. Bei „chemischen“ Isoliergeräten kommt zu dieser Wärme noch die durch die Sauerstoff-erzeugung hervorgerufene. Durch Verwendung von Natrium-superoxyd entstehen z. B. bei der oben zugrunde gelegten Arbeitsleistung über 400 Calorien, die die Atemluft derart erwärmen, daß ihre Abkühlung auf dem bei Pendelatmung sehr kurzen Wege zum Munde bisher unüberwindbare Schwierigkeiten machte.

Bei der Sauerstoffentwicklung aus Chloraten entstehen etwa 130 Calorien pro Stunde, die aber für die Erwärmung der Atemluft von geringem Einfluß sind. Es besteht insofern ein wesentlicher Unterschied gegenüber den oben beschriebenen Wärmequellen, als diese im

Atemstromkreis selbst liegen, während jene außerhalb desselben angeordnet ist. Für die Erwärmung der Einatemungsluft kommt also nur die Wärmemenge in Frage, die von den dem Atemstromkreis zuströmenden Sauerstoff (2,5 l/min) mitgenommen werden, und das sind bei der geringen Wärmekapazität der Gase nur etwa zwei bis drei Calorien, die also gegenüber den durch die Bindung der Ausatemungsprodukte entwickelten fast vernachlässigt werden können.

Man hat also hier den bei Isoliergeräten für ideal angesehenen Weg vermieden, durch den Kohlensäure- und Wassergehalt der Ausatemungsluft, der als Maßstab für den Sauerstoffbedarf gilt, die Sauerstoffproduktion im Gerät diesem Maßstab gemäß zu regeln. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, die einer Verwirklichung entgegenstehen, ergeht aber aus physiologischen Erwägungen, daß die Aufgabe falsch gestellt ist. Denn die z. B. vom Körper bei Arbeitssteigerung erzeugte erhöhte Kohlensäure- und Wassermenge produziert erst nachträglich die vom Körper schon vorher benötigte Sauerstoffmenge. In der Weiterentwicklung des Superoxydpräparates hat man dem auch Rechnung getragen, indem man das Natrium-superoxyd teilweise hydratisierte. Dadurch erfolgt die Sauerstoffentwicklung aber auch unter dem Einfluß von Wärme, also nicht mehr allein abhängig von der Kohlensäure- und Wassermenge der Luft. [A. 75.]

## Über die Rolle der „Bewegung“ im System Metall-Salpetersäure.

Von Prof. Dr. E. ABEL, Wien.

Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

(Eingeg. 9. Juli 1930.)

In der Literatur<sup>1)</sup> begegnet man mehrfach dem Hinweise, daß beim Zusammenbestehen von Metall und Salpetersäure die — sei es beabsichtigte, sei es unbeabsichtigte — Einwirkung der letzteren auf das Metall in bewegtem System weniger intensiv ist als in ruhendem, wobei nicht verfehlt wird, das Überraschende dieser Erscheinung zu betonen; in der Tat sollte man nach aller Analogie gerade das Gegenteil erwarten, wie hier wohl nicht näher auseinandergesetzt zu werden braucht.

Vorliegende Notiz bezweckt, eine, wie mir scheint, sehr einfache Deutung dieses Verhaltens von Salpetersäure zu geben, und zwar an Hand der von mir<sup>2)</sup> im Verein mit meinen Mitarbeitern entwickelten Theorie der Kinetik der Oxydation durch Salpetersäure<sup>3)</sup>. Diese geht nach einem wohl sehr durchsichtigen Mechanismus so vor sich, daß — bei sonst gleichen Bedingungen — alle Momente, die der intermediären Bildung der maßgeblichen Zwischenverbindung Salpetrigsäure günstig sind, oxydationsfördernd, alle Momente, die

dieser Bildung ungünstig, also günstig der Salpetrigsäurezersehung sind, oxydationshemmend wirken. Zu diesen letzteren zählt Bewegung (der Flüssigkeit oder des Metalls). Denn die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure ist, wie wir gefunden haben, überraschender, aber im Verfolg des Reaktionsmechanismus durchaus einleuchtenderweise in hohem Maße abhängig vom Gehalte des Substrats (der Salpetersäure) gerade an jenem Stoffe, der das Produkt der Salpetersäureeinwirkung ist, nämlich vom Gehalte an Stickoxyd (NO), das zudem sehr stark zu Übersättigung neigt; und zwar wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit mit abnehmendem NO-Gehalt.

Solcher Anreicherung an NO wirkt notwendigerweise Bewegung entgegen, also fördert Bewegung die Salpetrigsäurezersehung, bremst die Oxydierbarkeit durch HNO<sub>3</sub>, hemmt mithin den Salpetersäureangriff auf Metall. Ruhe hat den gegenteiligen Effekt: sie läßt NO anreichern, wirkt daher im Sinne einer HNO<sub>3</sub>-Stabilisierung, die ihrerseits die Oxydierbarkeit mittels HNO<sub>3</sub> begünstigt, also den Salpetersäureangriff auf Metall beschleunigt.

Man kann auch so sagen: Bewegung schädigt, Ruhe fördert die positiv-autokatalytische Funktion des Stickoxyds bei Oxydation mittels Salpetersäure. So sieht denn die Theorie in der Tat voraus, daß es zweckmäßig ist, das System Metall-Salpetersäure in Bewegung oder aber in Ruhe zu halten, je nachdem vor Oxydation geschützt oder aber Oxydation herbeigeführt werden soll<sup>4)</sup>. [A. 84.]

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. aus jüngster Zeit M. P. A., Lautawerk: „Über die Einwirkung ruhender und bewegter Salpetersäure auf Aluminiumblech, Siluminblech und Ferrosilicium“, Hauszeitschr. der V. A. W. und der Erftwerk A.-G. für Aluminium, Mai 1930.

<sup>2)</sup> E. Abel (mit H. Schmid, S. Babad, J. Weiß u. E. Römer), Ztschr. physikal. Chem. 132, 55 [1928]; 134, 279 [1928]; 136, 135, 419, 430 [1928]; 147, 69 [1930]; 148, 337 [1930].

<sup>3)</sup> Eine von obiger Deutung abweichende Erklärung für einen speziellen Fall (M. Drapier, Compt. rend. Acad. Sciences 158, 338 [1914]) gibt A. Klemenc, Ztschr. Elektrochem. 32, 150 [1926].

<sup>4)</sup> Dieses Ergebnis vermag auch in technologischer Richtung Bedeutung zu erlangen; vgl. E. Abel, Österr. Pat. 117 836.