

langsam vor sich, ein Beweis dafür, daß der Sauerstoffgehalt des Palladiums die Ursache der heftigen Reaktion im vorhergehenden Versuche VII bildete.

Zeit in Minuten . .	1	2	5	18	75	135
adsorb. C ₂ H ₂ in ccm	0.4	0.6	0.8	1.6	3.6	5

Der Versuch dauerte 398 Stunden. Während in den ersten Stunden bei gewöhnlichem Druck geschüttelt worden war, kamen in der Folge zeitweilig Überdruck und Wärme (50—60°) zur Anwendung.

Im ganzen wurden **115.25 ccm (0°, 760 mm) = 0.13473 g Acetylen** vom Palladium aufgenommen.

Der langsame Verlauf der Adsorption weist in diesem wie auch in den vorhergehenden Versuchen, mit Ausnahme des Versuchs VII, darauf hin, daß das Acetylen durch Palladiumschwarz in trocknem Zustande ebenso wie vom Palladiumhydrosol und von in Wasser suspendiertem Palladiumschwarz (l. c.) nicht in seiner Gesamtheit unverändert adsorbiert, sondern auch allmählich in Polymerisationsprodukte noch unbekannter Art übergeführt wird. In der folgenden Tabelle sind die aus den Versuchen sich ableitenden zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den angewandten Palladiummengen und dem durch diese aufgenommenen Acetylen zusammengestellt:

Nr.	Versuchs-dauer	Menge des Pd in g	Adsorb. C ₂ H ₂ in ccm	Menge des adsorb. C ₂ H ₂ in g	Adsorb. C ₂ H ₂ auf 100 Tle. Pd	Moleküle C ₂ H ₂ auf 1 Atom Pd	Volumina C ₂ H ₂ auf 1 Vol. Pd
IV.	596 ^h 50'	0.5	45.83	0.05356	10.71	0.44 : 1	1079 : 1
V.	384 ^h	1	344.63	0.4028	40.28	1.65 : 1	4058 : 1
VI.	166 ^h	0.5	23.73	0.02774	5.55	0.23 : 1	559 : 1
VII.	195 ^h	1	78.5	0.09176	9.17	0.38 : 1	924 : 1
VIII.	398 ^h	1	115.25	0.13473	13.47	0.55 : 1	1357 : 1

20. Adolf Koenig: Über den Chemismus der Stickoxyd-Bildung im Hochspannungsbogen.

(Bemerkungen zur gleichnamigen Mitteilung von Franz Fischer und Emil Hene, B. 45, 3652 [1912].)

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]
(Eingegangen am 4. Januar 1913.)

Im Interesse der Beantwortung der Frage nach den günstigsten Bedingungen für die Bildung von Stickoxyd aus den Elementargasen mit Hilfe elektrischer Entladungen wäre eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus von großem Werte.

Aus den bisherigen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand ist zu ersehen, daß man zuerst versucht hat, sich über die Schwierigkeit des Problems hinwegzutäuschen durch die vielbesprochene »rein thermische« Auffassung des Vorganges, durch welche das komplizierte Problem anscheinend zu einem besonders einfachen Schulbeispiel der chemischen Thermodynamik zusammenschrumpfte. Man hat dann den Begriff des »elektrischen Gleichgewichtes« eingeführt¹⁾), welcher zwar unter Hinweis auf die Ionenstoß-Phänomene die Unvollkommenheit der rein thermischen Auffassung darlegte, selbst aber eine Lösung der Frage nicht gab, sondern sie nur andeutete.

Nun versuchen die HHrn. Fischer und Hene eine »einfache chemische Erklärung« für die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz zu geben, welche bei der elektrischen Stickstoff-Oxydation beobachtet worden sind. Die von Escales 1906 suggerierte Annahme einer besonderen Aktivierung des Stickstoffs wird von diesen Autoren von vornherein ausgeschaltet, da ja Strutts »aktiver Stickstoff«²⁾ mit Sauerstoff nicht reagiere. Dagegen wird auf Grund einiger Versuche mit Funken, Lichtbogen und stillen Entladungen geschlossen, daß eine Aktivierung des Sauerstoffs der Stickoxydbildung stets vorangehe, daß es nur auf diese Aktivierung des Sauerstoffs ankomme.

Welches sind die Versuche, welche diese Ansicht stützen sollen? Sauerstoff (bezw. Luft, bzw. Stickstoff) wurde beim Austritt aus einer Quarzcapillare »gefunkt« und dann auf reinen Stickstoff (bezw. Luft, bzw. Sauerstoff) auftreffen gelassen. Die höchste Ausbeute an Stickoxyd wurde beim Auftreffen von gefunktem Sauerstoff auf ungefunkteten Stickstoff erhalten, die geringste beim Auftreffen von gefunktem Stickstoff auf ungefunkteten Sauerstoff.

Auffallen könnte, daß im letzteren Falle überhaupt Stickoxyd erhalten wurde, entgegen Strutts völlig negativem Befund; aber es ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei den Versuchen der HHrn. Fischer und Hene die erstrebten reinen Verhältnisse gar nicht erreicht waren, daß vielmehr die Entladung immer auf ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff wirkte. Denn die einzelnen Stromstöße der hochfrequenten Kondensator-Entladung bewirken eine explosionsartige Ausdehnung des Gases in der Capillare, und aus ihr heraus und bei der Kontraktion in den Zwischenperioden wird dann gemischtes Gas eingesogen.

Das gleiche Bedenken muß gegen die Exaktheit der Versuche mit Wechselstrom-Lichtbogen geäußert werden, wo ebenfalls die

¹⁾ F. Haber und A. Koenig, Z. El. Ch. 14, 689 [1908].

²⁾ Proc. Roy. Soc. 86, A. 56–63 [1911].

wechselweise Ausdehnung und Kontraktion des Gases im Entladungsrohr eine vorzeitige Mischung mit dem Zusatzgas bewirken mußte.

Die Hrn. Fischer und Hene versuchen diesem Einwand zu begegnen, indem sie hervorheben, daß der Wattverbrauch ihres mit Luft gespeisten Bogens immer gleich geblieben sei, während er bei Speisung des Bogens mit »verkehrter Luft« ($80\% O_2$) um etwa 20% mehr betragen habe. Eine Zumischung von etwa 5% Sauerstoff zur Luft, welche sehr wohl eine Erhöhung der Stickoxyd-Konzentration von 7.4% auf 7.8% bewirkt haben kann, wird das Wattmeter aber schwerlich zuverlässig angezeigt haben.

Man muß sich fragen, weshalb die Versuche mit Lichtbogen nicht nach demselben Schema ausgeführt worden sind wie die Funkenversuche, weshalb insbesondere der für Punkt 4 der Zusammenfassung maßgebende Versuch unterblieben ist. Aus dem Befund, daß beim Mischen der aus dem Hochspannungsbogen austretenden Luft mit Sauerstoff mehr Stickoxyd erhalten wird als beim Mischen mit anderer Luft, läßt sich doch nicht folgern, daß in der Technik weit bessere Stickoxydausbeuten zu erhalten wären, wenn man den Bogen in reinem Sauerstoff brennen ließe und diesen nachträglich mit Stickstoff mischte.

Die »Feststellung«, daß der Stickstoff-Oxydation in elektrischen Entladungen eine Aktivierung des Sauerstoffs und nicht des Stickstoffs vorausgeht, erscheint also bei kritischer Betrachtung der mitgeteilten Versuche als eine bloße Hypothese, welche nicht mehr Wahrscheinlichkeit besitzt als die von der alleinigen Aktivierung des Stickstoffs.

Vielmehr spricht gerade der Umstand, daß Strutts aktiver Stickstoff mit Sauerstoff nicht reagiert, wie auch gewöhnlicher Stickstoff von dem gegenüber vielen Stoffen gewiß recht aktiven Ozon nicht oxydiert wird, für die Auffassung, daß eine gleichzeitige Aktivierung beider Gase, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, stattfinden muß, damit eine Reaktion der beiden mit einander zustande kommt.