

Breslau, Techn. Hochschule, Anfang Februar 1913.

76. Franz Fischer und Emil Hene:

Über den Chemismus der Stickstoffoxyd-Bildung im Hochspannungsbogen. 2. Mitteilung und zugleich Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Adolf König¹⁾.

[Aus dem Elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 7. Februar 1913.)

Um unsere Priorität zu wahren, haben wir vor kurzem²⁾ eine Mitteilung über obiges Thema veröffentlicht. Wir sagten dabei ausdrücklich: »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)«. Hr. König hat aber das Erscheinen der Dissertation nicht abgewartet, sondern uns in voreiliger Weise angegriffen; so sagt er, wir hätten unsere Folgerungen auf Grund »einiger« Versuche aufgestellt. Hätte Hr. König die inzwischen

¹⁾ B. 46, 182 [1913].

²⁾ B. 45, 3652 [1912].

erschienene Dissertation erst gelesen, so hätte er gesehen, daß über 100 quantitative Versuche ausgeführt worden sind. Im einzelnen wollen wir auf die Bemerkungen des Hrn. König nicht eingehen, sie finden ihre Erledigung auf Grund des nachstehend zusammengestellten experimentellen Materials.

I. Versuche mit dem elektrischen Funken.

a) Reindarstellung und Prüfung der Gase.

Der Stickstoff wurde nach den Angaben von G. v. Knorre¹⁾ dargestellt und über Wasser aufgefangen. Vor seiner Verwendung ging er durch eine Trockenflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und hierauf durch eine in Glut befindliche Quarzröhre (5 mm l. W., 35 cm lang), die eine lange, sehr dicht gewickelte Kupferspirale enthielt.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch dargestellt. In einer Flasche, die mit dem Hals nach unten aufgestellt war, befand sich eine 15-prozentige Kupfersulfatlösung, über welcher der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff sich ansammelte. Als Anode diente ein Platinblech, auf einer Kupferkathode schied sich Kupfer ab. Die Stromdichte betrug nur 1 Amp./qdm, damit aus dem sauer werdenden Elektrolyten kein Wasserstoff entwickelt wurde. Außer den Zuführungen für die Elektroden trug der Gummistopfen, der im Flaschenhalse saß, noch ein kurzes Glasrohr, welches durch einen Gummischlauch mit einer zweiten größeren Flasche verbunden war. Wenn sich der Sauerstoff entwickelte, so drückte er die Kupfersulfatlösung in eine größere zweite Flasche hinüber. Als wir schließlich noch die Kupfersulfatlösung in der zweiten Flasche mit einer 1 cm hohen Schicht von Paraffinöl bedeckt hatten, erwies sich der Sauerstoff als absolut frei von Stickstoff. Selbstverständlich wurde in der Elektrolysierflasche erst einige Male elektrolytisch Sauerstoff entwickelt und nach einiger Zeit wieder abgelassen.

Bevor er verwendet wurde, ging er noch durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und dann durch eine glühende, mit Platinasbest gefüllte, 35 cm lange Quarzröhre; darin sollten Spuren von Wasserstoff verbrannt und etwaiges Ozon, das von der Elektrolyse stammen konnte, zerstört werden. Nach dieser Quarzröhre ging der Sauerstoff abermals durch eine Trockenflasche mit konzentrierter Schwefelsäure.

Sowohl auf dem Wege, den der Stickstoff nahm, als auf dem, den der Sauerstoff nahm, dienten als Verbindungsstücke überall gute Capillarschlüsse, und die Glaskörper waren darin dicht aneinander geschoben.

Die Probe auf die Reinheit der Gase wurde folgendermaßen ausgeführt. Das zu untersuchende Gas wurde allein der Einwirkung des elektrischen Funkens in genau derselben Weise ausgesetzt, wie später gearbeitet wurde. Enthielt der Stickstoff auch nur Spuren von Sauerstoff, oder der Sauerstoff solche von Stickstoff, so mußte Stickoxyd entstehen. Es ist aber nie welches entstanden.

¹⁾ Gmelin-Kraut, I, 1, 171, 7. Aufl. 1907.

Außerdem wurde vorsichtshalber stets drei- bis viermal so viel Gas untersucht, als später bei den Versuchen benutzt wurde, aber nie war Stickoxyd nachweisbar.

b) Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Wege der beiden Gase bis zu den Hähnen A sind völlig analog. Das gereinigte Gas durchströmt vor dem Durchgang durch den Hahn A einen Regulierhahn, der zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit dient. Die mit A bezeichneten Hähne dienen nur zum Schließen und Öffnen.

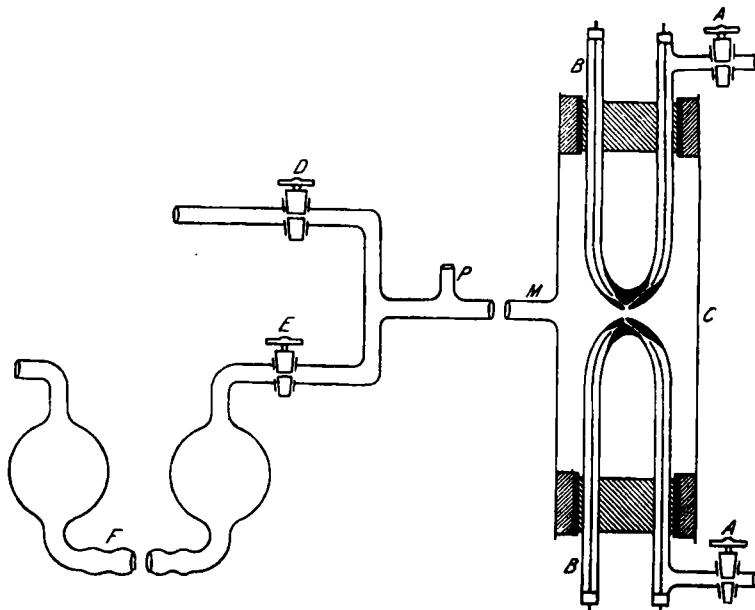


Fig. 1.

Durch den Hahn A tritt dann z. B. Sauerstoff in die aus Quarz bestehende Elektrodenröhre B ein, in deren kapillarem Teil er gefunkt werden kann. Aus dem capillaren Raum tritt er in das Mischgefäß C und mischt sich dort mit dem ihm aus der anderen Elektrodenröhre entgegenströmenden Stickstoff. Das entstandene Gemisch geht dann durch M und kann nun auf zweierlei Weise weitergeleitet werden: Erstens durch den Hahn D direkt zum Windkessel, also an dem in der Figur verkürzt gezeichneten Absorptionsgefäß F vorbei; durch Schließen von D und Öffnen von E konnte dann, wenn ein konstant zusammengesetzter Gasstrom entstanden war, zu einem bestimmten Zeitpunkt das auf Stickoxyd zu untersuchende Gasgemisch durch das Absorptionsgefäß F geleitet werden.

In beiden Fällen gehen die Gase schließlich durch einen als Windkessel dienenden Glasballon und von da zur Wasserstrahlpumpe, die einen Unter-

druck von ca. 50 mm Quecksilber erzeugte. Zwischen dem Mischgefäß und dem Absorptionsgefäß war beim Ansatz *P* ein Manometer angeschlossen, dessen Quecksilber durch ein Natronkalkrohr vor eindringendem Stickoxyd geschützt war.

Die Elektrodenröhren sind U-Röhren aus Quarz. Sie haben eine lichte Weite von 3 mm, die Krümmung ist, wie die Figur zeigt, zum Teil capillar. Auf der konvexen Seite der Krümmung ist die Capillare durch eine Ausströmungsöffnung von 0.5 mm lichter Weite unterbrochen. Vorher strömt das Gas durch eine 7 mm lange capillare Strecke, innerhalb welcher es dem Funken ausgesetzt wird. Die Wandstärke des Quarzrohres unmittelbar an der Ausströmungsöffnung beträgt ca. 1 mm, das ausströmende Gas hat demnach, nachdem es die Funkenstrecke passiert hat, noch einen Kanal von 1 mm Länge und 0.5 mm Durchmesser zu durchheilen. Es gelangte so sehr rasch, nachdem es die Funkenstrecke verlassen hatte, in den Mischaraum, ohne längere Zeit mit der Wand der Ausströmungsöffnung in Berührung zu bleiben und sich daran abzukühlen.

Die Elektroden sind Platindrähte, die in die Elektrodenröhren eingekittet sind. Ihre Spitzen sitzen etwas hinter dem capillaren Teil, damit dem strömenden Gaso möglichst wenig Widerstand verursacht wird. Bei dieser Anordnung sind also die Elektroden-Enden verhältnismäßig weit von der Ausströmungsöffnung entfernt. Die beiden U-Röhren wurden so eingestellt, daß die austretenden Gase sich bei der Ausströmung möglichst intensiv mischten. Die Oeffnungen waren 1.5 mm von einander entfernt. Die gleiche Elektrodenstellung wurde bei allen Versuchen beibehalten.

Zur Erzeugung des Funken diente ein Induktorium von 4 cm Schlagweite, von Keiser & Schmidt, das mit der 8 Volt-Leitung eine mittlere Stromstärke von 4.8 Amp. verbrauchte. Parallel zum Induktorium wurde ein Kondensator geschaltet, der aus zwei Grisson-Platten gebildet wurde. Die Parallelschaltung eines Kondensators ist sehr wesentlich, denn der Funke ohne Kapazität war in der engen Capillare fast wirkungslos, wahrscheinlich, weil die Momentanstromstärke des Funken zu klein war.

Um zu erkennen, ob nicht ein Teil der Funkenbahn durch die Ausströmungsöffnung herausgetrieben und dadurch das **außerhalb befindliche Gemisch** der Gase gefunkt wurde, nahmen wir Versuche im Dunkeln vor. Der Funke erwies sich als scharfe, rubige, weißblaue Linie, welche die Capillare vollkommen ausfüllte. Nur seine Ansatzstellen an den Elektroden waren etwas zerfasert, diese lagen aber, wie erwähnt, weit von der Ausströmungsöffnung weg. Es ergab sich, daß selbst bei der maximalen Strömungsgeschwindigkeit nichts von dem an einen Lichtbogen erinnernden Funken herausgetrieben wurde, sondern daß nur ein glühender Gasstrom die Ausströmungsöffnung verließ.

Die Ausströmungsgeschwindigkeit des nicht gefunkenen Gases¹⁾ war konstant. Sie betrug 3.5 m/sk. Die Ausströmungsgeschwindig-

¹⁾ Dieses strömte durch das zweite Elektrodenrohr, das auch Elektroden enthielt, mit denen aber nur ausnahmsweise (vergl. Fig. 2) gefunkt wurde.

keit des gefunkenten Gases wurde zwischen 1 und 3.5 m/sk geändert. Diese Geschwindigkeiten sind aus dem in jeweils 2 Minuten durchströmenden Gasvolumen und dem Querschnitt der Ausströmungsöffnung berechnet.

Diese hohen Ausströmungsgeschwindigkeiten wurden gewählt, um erstens eine schnelle Vermischung der Gase außerhalb der Capillare zu erreichen, und zweitens, um ein Eindringen des Mischgases in die Capillare zu verhindern.

Bezüglich der analytischen Methode sei erwähnt, daß eine neue colorimetrische Methode ausgearbeitet wurde. In dem Absorptionsgefäß F befand sich eine Suspension von Ferrosulfat in konzentrierter Schwefelsäure. Die durch die Absorption von Stickoxyd auftretenden Färbungen wurden unter Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln, die in der Dissertation Hene nachzulesen sind, mit Standardlösungen von bekanntem Gehalt an Stickoxyd kolorimetrisch verglichen.

c) Ergebnis der Versuche.

In der beschriebenen Weise wurden die aus der Fig. 2 ersichtlichen Kurven erhalten; zieht man im Punkte 40 der Abscisse eine Senkrechte, so erhält man die in der Tabelle 1 angegebenen relativen Werte, wenn man die Menge NO des Versuches gefunkter Stickstoff und ungefunkter Sauerstoff = 1 setzt. Die absoluten Werte an Stickoxyd sind aus den Kurven abzulesen. Sie sind auf das Volumen des gefunkenten Gases bezogen.

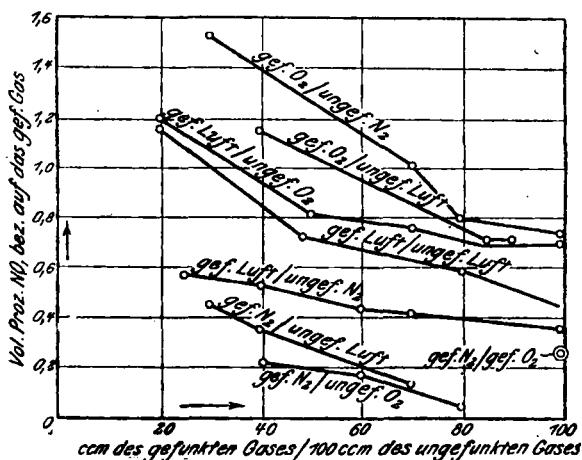


Fig. 2.

Tabelle 1.

Gefunktes Gas	Ungefunktes Zumischungsgas	Relative Teile NO
N ₂	O ₂	1
N ₂	Luft	1.5
Luft	N ₂	2
Luft	Luft	3.5
Luft	O ₃	4
O ₂	Luft	5
O ₂	N ₂	6.5

Wenn wir zunächst von einer weiteren Besprechung auch absehen wollen, so sei doch als Ergebnis der Versuche mit dem Funken konstatiert, daß bei Verwendung ganz reiner Gase 6½-mal so viel Stickoxyd entsteht, wenn man den Sauerstoff funk und ihn auf ungefunkteten Stickstoff treffen läßt, als wenn man umgekehrt verfährt.

In unserer ersten kurzen Mitteilung haben wir auf Folgendes hingewiesen: »Wir gestehen, daß wir anfänglich ebenfalls gedacht haben, daß eine Aktivierung des Stickstoffs unter bestimmten Bedingungen doch möglich wäre, und daß man besonders hohe Ausbeuten an Stickoxyd bekäme, wenn man den nach der Gleichung $N_2 + x \text{ cal} = 2N$ »aktivierten« oder besser aufgespaltenen Stickstoff sehr schnell mit Sauerstoff zusammenbrächte. Aber das Experiment hat uns sehr bald eines Besseren belehrt.«

Man wird zugeben, daß das obige Resultat nicht nach einer Aktivierung des Stickstoffs aussieht.

II. Fremde Versuche.

Gegen die Aktivierung des Stickstoffs spricht auch, was Brode¹⁾ im Jahre 1905 über das Aussehen des Hochspannungslichtbogens in verschiedenen Gasen sagt.

»Die Entladungen, welche in Luft in Gestalt einer Flamme erfolgen, vollziehen sich in reinem Stickstoff in Gestalt eines einzigen, mit Zone I der Luftflamme identischen, hell leuchtenden Lichtbogens, in Wasserstoff in Form eines gerade gestreckten, blauen Lichtbandes. In diesen Gasen scheint auch bei den höchsten Temperaturen keine chemische Reaktion stattzufinden, es tritt daher keine Flamme auf. Im Sauerstoff zeigt sich eine Flamme, und zwar scheint diese mit Teil I und II der Luftflamme identisch zu sein, während Teil III fehlt.«

Brode glaubt nachgewiesen zu haben, daß in Teil II ein Ozonzerfall stattfindet.

¹⁾ Z. El. Ch. 11, 752 [1905].

Ganz neuen Datums sind andere Untersuchungen, welche gegen eine Aktivierung des Stickstoffs sprechen. In der physikalischen Zeitschrift hat vor kurzem Comte¹⁾ gezeigt, daß die von Strutt beschriebene Erscheinung des aktiven Stickstoffs nachläßt, wenn der Stickstoff sorgfältiger von Sauerstoff gereinigt wird. Unabhängig davon ist auch Erich Tiede²⁾ in diesen Berichten zu dem gleichen Ergebnis gekommen. Aber selbst, wenn diese Untersuchungen noch nicht bekannt geworden wären, so könnte man nicht Erscheinungen, die bei Drucken von 5 mm Quecksilber und darunter beobachtet worden sind, zur Erklärung von Vorgängen heranziehen, die sich bei Atmosphärendruck abspielen.

Hr. König hat in seinen Bemerkungen geschrieben:

»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.«

Die voreiligen und unbegründeten Zweifel des Hrn. König haben uns persönlich etwas eigenartig berührt. Es will uns scheinen, er hätte besser seine kritischen Betrachtungen den »reinen Verhältnissen« beim sogenannten aktiven Stickstoff, dem er bei der Stickstoffoxydation eine Rolle zuschreibt, gewidmet.

III. Versuche mit dem Lichtbogen.

a) Anordnung und Ausführung.

Wir kehren nun wieder zu den eigenen Versuchen zurück. Fig. 3 zeigt die Apparatur, in der Luft einem Hochspannungslichtbogen ausgesetzt und nachträglich nach dem Austritt mit Sauerstoff, bzw. Luft, bzw. Stickstoff vermischt wurde.

Der Quarzapparat *A* besteht aus der Kugel *e*, den gleich weiten Röhren *a*, *b*, *c* und den etwas weiteren Elektrodenzuführungsrohren *f*, *f'*.

Durch die Röhre *a* tritt die Luft ein; diese Röhre ist bei *o* senkrecht nach oben gebogen, um Wirbel möglichst zu vermeiden, da diese das durch *d* einströmende Zumischungsgas ansaugen und in den Bereich des Bogens bringen könnten. Durch *c* strömt das Zumischungsgas ein und diese Röhre ist bei *d* nach oben gerichtet. Der Abstand von *d* bis zur oberen Kante von *f* beträgt 13 mm. Dadurch sollte vermieden werden, daß das oben einströmende Gas in die Kugel gelangt und so tatsächlich ein anderes Gasgemisch als Luft dem Bogen ausgesetzt werden würde.

f, f' sind die Elektroden-Zuführungsrohren.

¹⁾ Phys. Ztschr. **14**, 74 [1913]. ²⁾ B. **46**, 340 [1913].

Die Kühlung geschieht im becherähnlichen Gefäß B . Bei m strömt das Kühlungswasser ein, bei n aus. Dieses Gefäß besitzt eine Art Schnabel t , der in einer durch den senkrechten Durchmesser der Tuben u und v bestimmten Ebene liegt. v ist weiter als u .

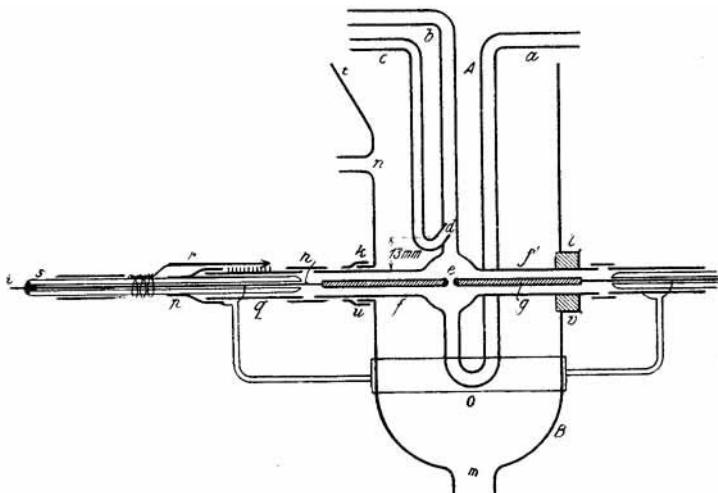


Fig. 3.

Zum Einsetzen des Quarzapparates in das Kühlgefäß schiebt man nun f' durch v , während f auf t gleitet, soweit herein, daß f durch u geführt werden kann. Man kann nun bei v mit einem Gummistopfen, bei u mit einem Stückchen Gummischlauch abdichten. Es gelingt auf diese Weise sehr leicht, den Quarzapparat zu seiner Reinigung herauszunehmen. Dies ist hier und da erforderlich, da er allmählich durch zerstäubtes Eisenoxyd, das sich an der Wand ansetzt, undurchsichtig wird.

Die Elektroden bestehen aus dicken, Eisenen Nägeln. Diese bedecken sich bald an der Spitze mit einer Kappe von Eisenoxyduloxyd und brennen dann fast nicht mehr ab; die Bogenlänge konnte so während des Versuches konstant gehalten werden. Die Kappen wurden vor dem Versuch außerhalb des Quarzapparates erzeugt, da die anfängliche Zerstäubung sehr groß ist.

Die Elektrodenzuführung muß gasdicht und beweglich sein (zur Zündung des Bogens); denn zwischen kaltem Eisenoxyduloxyd entsteht der Bogen sehr schwer. Es muß ferner möglich sein, daß man den Bogen auf eine genau bekannte Länge einstellen kann. Dies wurde folgendermaßen erreicht: mit dem Quarzrohr *f* war das Glasrohr *g* mit Gummischlauch verbunden; auf diese Weise brauchte man den zerbrechlichen Quarz nicht anzufassen. In *g* war das dickwandige Glasrohr *s* gasdicht und beweglich angebracht. Dies geschah mit Hilfe eines weichen, dickwandigen Gummischlauches *p*, der sehr gut eingefettet war. In *s* war der Eisendraht *h* eingekittet, der die Elektrode *g* trug. Auf *g* war eine Skala angebracht, auf deren Nullpunkt der an *s*

befestigte Zeiger *r* zeigte, wenn die Elektroden sich gerade berührten. Beim Zurückschieben von *s* zeigte dieser Zeiger auf der Skala die Länge des Bogens oder richtiger den Elektrodenabstand an.

Die Gase wurden aus Stahlflaschen in Gasometer abgefüllt und mit Wasserdruck durch die Apparatur gedrückt. Die Reinigung bezw. Trocknung der Gase erfolgte durch Waschflaschen, die mit Kaliumhydroxyd bezw. konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren.

Die Länge des Lichtbogens betrug bei allen Versuchen 5 mm.

Ein Einanker-Umformer, der mit 220 Volt Gleichstrom betrieben wurde, lieferte den Wechselstrom für einen Transformator, dessen Hochspannungsseite den Lichtbogen speiste, der in Luft eine Spannung von 970 Volt, bei einem Wattverbrauch von 100 Watt aufwies.

Zuerst wurde Luft allein durch den Bogen geleitet, ohne daß ihr ein anderes Gas an der Austrittsstelle aus dem Bogen beigemischt wurde, und es wurde die Geschwindigkeit festgestellt, bei welcher die maximale Ausbeute an Stickoxyd (6.4%) erhalten wurde. Der Elektrodenabstand betrug, wie erwähnt, 5 mm und die günstigste Geschwindigkeit wurde bei 1 Liter in 20 Minuten gefunden.

Die Luft wurde nun bei allen Versuchen unter diesen Bedingungen durch die Apparatur geleitet, und unmittelbar, nachdem sie den Lichtbogen verlassen hatte, beim Punkte *d* mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff, bezw. Luft, bezw. Stickstoff vermischt und abgekühlt. Die Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

Es mußte davon Abstand genommen werden, mit dem Lichtbogen die analogen Versuche anzustellen, wie mit dem elektrischen Funken, da es schwierig gewesen wäre, die hierzu nötigen großen Mengen von ganz reinen Gasen herzustellen. Die aus Bomben entnommenen unreinen Gase würden selbstverständlich nicht durch den Bogen geleitet, da keine eindeutigen Resultate erwartet werden konnten.

Der Bomben-Sauerstoff enthält Stickstoff und der Bomben-Stickstoff ist nicht frei von Sauerstoff, so daß der Lichtbogen schon ohne Zumischung des jeweiligen anderen Gases Stickoxyd geliefert hätte.

Bei dem angegebenen Arbeitsverfahren hingegen spielten geringe Verunreinigungen des Zumi-chungsgases keine wesentliche Rolle, da sie gar nicht in den Bereich des Lichtbogens kamen.

Ferner wäre bei entsprechenden Windgeschwindigkeiten (ca. 3 m/sk.) der Lichtbogen (ca. 1000 Volt) stets ausgeblasen worden. Beim Funken war hingegen diese große Windgeschwindigkeit möglich gewesen.

b) Ergebnisse.

Es wurden 2 Gruppen von Versuchen ausgeführt, die sich nur dadurch unterscheiden, daß bei der mit a) bezeichneten Gruppe das Kühlwasser in dem Gefäß bis zu dem Punkt *n* stand, während es bei der Gruppe b) nur etwas über die Elektroden reichte. Dadurch

wurden bei der Gruppe a) die zusammentreffenden Gase stärker und bei der Gruppe b) schwächer gekühlt. Alles andere war bei den beiden Versuchsgruppen gleich.

Die Bestimmung des Stickoxyd-Gehaltes erfolgte in der Weise, daß das Gasgemisch durch 70-proz. Schwefelsäure, die sich in 2 hintereinander geschalteten sogenannten Kaliapparaten befand, geleitet wurde. Die Gewichtszunahme des ersten Apparates ergab den Stickoxydgehalt, der zweite diente zur Kontrolle.

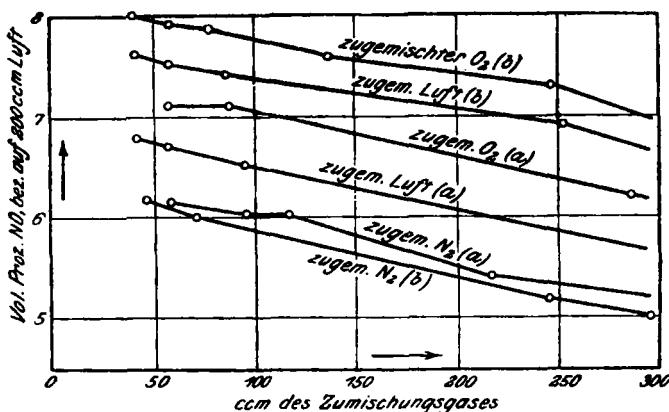


Fig. 4.

Die Versuchsergebnisse sind aus den Kurven der Fig. 4 zu ersehen. Auf der Ordinate sind die Volumprozente Stickoxyd, bezogen auf die durch den Bogen gegangene Luft, (jeweils 200 ccm) aufgetragen, während auf der Abszisse die Menge des nicht durch den Lichtbogen gegangenen Zumischungsgases aufgetragen ist. Das Zumischungsgas ist das Gas, das nachträglich mit den 200 ccm Luft vermischt wurde.

Die Buchstaben a) und b), die bei der Kurvenbezeichnung stehen, beziehen sich auf die oben angegebenen beiden Versuchsgruppen, die sich nur durch die Art der Kühlung unterscheiden.

Errichtet man, um die Versuchsergebnisse anschaulicher zu machen, im Punkte 85 der Abszisse eine Senkrechte und stellt die zugehörigen Volumprozente Stickoxyd zusammen, so ergibt sich die Tabelle 2.

Man sieht aus ihr, daß im Lichtbögen die analogen Verhältnisse vorliegen, wie bei den Versuchen mit dem Funken, im speziellen, wie bei den Versuchen 3, 4 und 5 der Tabelle 1, in welchen das Verhalten der gefunkteten Luft dargestellt ist.

Tabelle Nr. 2.

Von dem Lichtbogen durchsetztes Gas	Nicht durch den Bogen gegangenes Zumißchungsgas	Vol.-Proz. Stickoxyd bezogen auf das durch den Bogen gegangene Lichtvolum
a) Luft	N ₂	6
a) "	Luft	6.5
a) "	O ₂	7.1
b) "	N ₂	5.9
b) "	Luft	7.4
b) "	O ₂	7.8

Wie wir schon in der ersten Mitteilung gesagt haben, war der Wattverbrauch im Bogen stets genau 100 Watt, ganz unabhängig von der Geschwindigkeit und der Art des Zumischungsgases, wie durch Messungen mit einem Präzisionswattmeter festgestellt wurde. An und für sich könnte man die verschiedenen Ausbeuten durch Eindringen des Zumischungsgases 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 einer Arbeit von Grau und Ruß¹⁾ weiß. Es hätte nur noch sein können, daß infolge apparativer Verhältnisse das Wattmeter auf die Veränderung der Gaszusammensetzung im Bogen nicht reagierte. Um dies festzustellen, wurde die Luft vor dem Eintritt in den Bogen mit Sauerstoff gemischt und strich dann mit der gleichen Geschwindigkeit wie früher durch.

Es ergab sich:

Für die Luft wieder 100 Watt.

Für sogen. verkehrte Luft (4 Teile O₂, 1 Teil N₂) 119 »

Das Wattmeter war also empfindlich genug.

Aber selbst wenn man sich auf die Empfindlichkeit unseres sehr genauen Wattmeters nicht verlassen wollte, so liefern die erhaltenen Stickoxydmengen selbst einen weiteren Beweis dafür, daß die Zuminischungsgase nicht in den Bogenraum gelangten. Betrachten wir z. B. die Verhältnisse bei der Zuminischung von Sauerstoff an der Hand der obersten Kurve der Fig. 4.

Man sieht, daß, je schneller das Zumischungsgas zuströmt, um so geringer innerhalb des untersuchten Intervalls die Ausbeute an Stickoxyd wird. Beruhte die Vermehrung des Stickoxyds beim nach-

¹⁾ Z. El. Ch., 13, 576 [1907].

trächtlichen Zumischen von Sauerstoff zu dem glühenden Gase auf dem Eindringen in den Bogenraum, so müßte um so mehr eindringen, also um so mehr Stickoxyd sich bilden, je schneller das Zumischungsgas zuströmt. Das Umgekehrte ist aber der Fall.

Wir kommen nun noch zu dem Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Versuchsgruppe a) und der Versuchsgruppe b).

Bei der Gruppe b sind die Gase schwächer gekübt, das im Moment der Mischung entstehende Gemisch aus Luft und Zumischungsgas ist also heißer. Aus den Kurven der Fig. 4 sieht man, daß die Ausbeuten an Stickoxyd, sobald man in diesem Falle Sauerstoff oder Luft zumischt, erheblich größer sind als bei den entsprechenden Versuchen der Gruppe a. Kleiner dagegen werden die Ausbeuten, wenn man bei der Versuchsgruppe b Stickstoff zumischt, als wenn man das gleiche in der Versuchsgruppe a macht.

IV. Stille elektrische Entladung.

Auf Grund der bisherigen Versuche stellen wir uns die Oxydation des Stickstoffs in den geschilderten Versuchen so vor, daß die Energiezufuhr zunächst den leichter aktivierbaren Sauerstoff aktiviert. Ob es sich dabei um Sauerstoffatome oder um Ozon oder um andere Sauerstoff-Formen handelt, ist uns zunächst gleichgültig. Nehmen wir an, es bilde sich Ozon, so würde dieses sekundär den Stickstoff angreifen, falls die Zeit dazu ausreicht. Diese Reaktion wäre exotherm, wie wir schon bemerkt haben. Es ist nun nichts Einwandfreies darüber bekannt, daß Ozon allein bei Zimmertemperatur Stickstoff zu oxydieren vermag. Dies liegt wohl an einer zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit. Versucht man diese durch Erwärmen zu erhöhen, so zerfällt das Ozon schneller als es den Stickstoff zu oxydieren vermag. Man müßte also versuchen, das Ozon bei einer Temperatur zu erzeugen, bei der die Stickstoffoxydation schneller verläuft, es also bei höherer Temperatur, gewissermaßen im Status nascens, auf N₂ einwirken zu lassen. Diese Vorstellungen hängen aufs engste zusammen mit den Experimentalarbeiten, die Franz Fischer und Brähmer¹⁾), ferner Franz Fischer und Marx²⁾ vor Jahren in diesen Berichten über die Bildungsbeziehungen zwischen Ozon und Stickoxyd veröffentlicht haben.

Über die Bildung von Stickoxyd bei der stillen elektrischen Durchladung von Luft ist schon einiges bekannt. Im Jahre 1906 wurde von Warburg und Leithäuser³⁾) nachgewiesen, daß bei der stillen elek-

¹⁾ B. 39, 940—969 [1906].

²⁾ B. 39, 2557—2566, 3631—3647 [1906]; 40, 453—458 [1907].

³⁾ A. ch. [8] 20, 743 [1906]; 28, 209 [1909].

trischen Durchladung der Luft bei gewöhnlicher Temperatur neben Ozon Stickoxyd auftritt.

Ehrlich und Ruß¹⁾ haben dann die Verhältnisse beim Durchladen von Luft im Ozonrohr bei Zimmertemperatur, insbesondere bei stagnierender Luft und langer Durchladungszeit, untersucht. Gegenstand dieser Untersuchung waren die Reaktionen zwischen dem bei der Durchladung entstandenen Stickoxyd und Ozon und das Verhalten der Reaktionsprodukte aus diesen Körpern. Auf welche Weise hierbei das Stickoxyd entsteht, wird nicht besprochen; es wird nur behauptet, daß die beiden Körper nebeneinander entstehen. Die hohe Ausbeute an Stickoxyd erklären Ehrlich und Ruß durch die Annahme, daß das Ozon das Stickoxyd oxydiert, dieses aus dem Gleichgewicht entfernt und daß das Stickoxyd sich zur Einstellung des Gleichgewichtes immer wieder nachbildet.

Wir haben nun folgende Versuche angestellt: Eine Berthelotsche Röhre aus Quarz mit innerem und äußerem Platinbelag konnte in einem elektrischen Heräus-Ofen erhitzt werden. Gleichzeitig war es möglich, die sie durchströmende Luft der stillen elektrischen Entladung auszusetzen. Erwähnt sei übrigens, daß man selbst bei 700°, wenn der Ofen rot glühte, die blaue Entladung in der Quarzröhre noch deutlich sehen konnte.

Die vorher von Kohlensäure und Feuchtigkeit mit Kalilauge bzw. konzentrierter Schwefelsäure befreite Luft wurde mit solcher Geschwindigkeit durch das Quarzrohr gesaugt, daß 0.3 l in 5 Minuten hindurchgingen. Die Stickoxydbestimmung geschah in der gleichen Weise, wie in dem Abschnitt über die Versuche mit dem Funken beschrieben worden ist, also kolorimetrisch.

Zuerst wurden Versuche gemacht bei Temperaturen bis zu 700°, ohne daß die elektrische Durchladung angewandt wurde. Wie zu erwarten war, trat in der Vorlage keine Färbung auf, es war also keine nachweisbare Menge Stickoxyd entstanden. Dann wurden die gleichen Versuche unter gleichzeitiger elektrischer Durchladung wiederholt und dabei die Ergebnisse der Tabelle 3 erhalten.

Tabelle 3.

Temperatur	Vol. % NO	Temperatur	Vol. % NO
20°	0.00	510°	0.04
380°	0.02	700°	0.06
430°	0.02		

Außer bei dem Versuche bei Zimmertemperatur war bei keinem das Auftreten von Ozon nachzuweisen, was ja auch selbstverständlich

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien; 120 (1911).

ist. Aber trotzdem finden wir die mit der Temperatur wachsenden Ausbeuten an Stickoxyd, so wie wir es am Eingange dieses Abschnitts vermutet haben.

V. Zusammenfassung.

Hr. König schreibt am Schlusse seiner Bemerkungen zu unserer kurzen ersten Mitteilung:

»Die »Feststellung«, daß der Stickstoffoxydation 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«.

Wir glauben, daß nach dem, was wir nunmehr hier über die eigenen Versuche und im Kapitel II über fremde Versuche zusammengestellt haben, Hr. König obige Ansicht nicht halten kann. Wir wenigstens bleiben nach wie vor auf unserem Standpunkt, daß der Bildung des Stickoxyds bei elektrischen Entladungen eine Aktivierung des Sauerstoffs, nicht aber eine solche des Stickstoffs vorangeht. Die aktivierte Form des Sauerstoffs trägt dann den Angriff auf den Stickstoff weiter. Unter diesem Gesichtspunkte lassen sich unsere Versuchsergebnisse leicht erklären.

Betrachten wir zuerst die Versuche mit dem Funken, so wird schließlich am meisten Stickoxyd da erhalten, wo die Versuchsbedingungen am meisten aktiven Sauerstoff gebildet haben, am meisten also dann, wenn reiner Sauerstoff gefunkt wird. Am wenigsten da, wo reiner Stickstoff gefunkt wird, denn in letzterem Falle wird der ungefunkte Sauerstoff, der ihm entgegenströmt, erst sekundär durch den glühenden Stickstoff aktiviert.

Trifft bei den Versuchen mit dem Lichtbogen die erhitze Luft auf zugeleiteten Sauerstoff, so wird durch Wärmeübertragung neuer aktiver Sauerstoff gebildet werden können. Trifft die Luft aber auf zugeleiteten Stickstoff, so kann durch Wärmeübertragung kein neuer aktiver Sauerstoff erzeugt werden, sondern der Stickstoff wirkt lediglich abkühlend. Dementsprechend haben wir im ersten Falle auch mehr Stickoxyd erhalten.

Beachten wir schließlich die Ergebnisse der stillen elektrischen Entladung bei steigender Temperatur, so lassen sich auch diese durch unsere Anschauungsweise erklären.

Wir wollen mit diesem keineswegs eine allumfassende Theorie geben, aber wir finden, daß es gut ist, wenn Dinge, die, wie die Vorgänge im Hochspannungsbogen tatsächlich noch nicht geklärt sind, auch einmal von einem anderen als dem üblichen Gesichtspunkt be-

trachtet werden. Und so soll auch unsere vorsichtige Bemerkung »es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, daß man erheblich bessere Stickoxydausbeuten auch in der Praxis bekommt, usw.« nicht, wie Hr. König meint, als eine »Folgerung«, sondern als eine Anregung aufgefaßt werden.

Charlottenburg, im Februar 1913.

77. Richard Meyer: Zu der Abhandlung: Spektrographische Studien in der Anthrachinon-Gruppe.¹⁾

(Eingegangen am 12. Februar 1913.)

Hr. J. Formanek hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, daß er in seinem Werke »Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege« auch die Anthrachinon-Farbstoffe behandelt hat. Dies ist richtig, und ich erlaube mir seinem Wunsche gemäß noch nachträglich darauf hinzuweisen. Allerdings ist die Tendenz seiner Arbeit eine ganz andere als die der unsrigen, da der Zweck, wie aus dem Titel des Werkes hervorgeht, in erster Linie der Nachweis der betreffenden Farbstoffe ist. Auch hat sich der Verf. auf den sichtbaren Teil des Spektrums beschränkt und von den Absorptionsstreifen nur ihre Lage, Breite und ungefähre Stärke angegeben, ohne den Verlauf der Absorption in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung oder der Schichtdicke im Sinne Hartleys zu berücksichtigen. Dies war aber bei unserer Arbeit der springende Punkt.

Braunschweig, Technische Hochschule.

¹⁾ B. 46, 85 [1913].