

und zu Glucosinen nicht abgehen, wie ich früher beim Lösen von Stärke in Salzsäure von 1.17 spez. Gew. festgestellt habe<sup>1)</sup>, und ein weiterer Anteil Dextrose wird in Lävulinsäure, Ameisensäure und Huminsubstanzen zerfallen<sup>2)</sup>.

Wer die Versuche von Willstätter und Zechmeister und von Ost und Wilkening nachprüft, wird schwerlich dem Satze der erstgenannten beipflichten: »Die Aufgabe der quantitativen Verzuckerung der Cellulose (und von Holz) ist dadurch gelöst« (nämlich durch Salzsäure von 40%), »nachdem man sie seit 100 Jahren durch die Hydrolyse mit Schwefelsäure in der Hitze zu lösen versucht hat».

Mit der technischen Seite der Holzverzuckerung durch Salzsäure hat sich bereits das D. R.-P. 11836 vom Jahre 1880 beschäftigt.

---

**392. A. Koenig und E. Elód: Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]  
(Eingegangen am 31. Juli 1913.)

Die HHrn. Franz Fischer und E. Hene<sup>3)</sup> glauben die Kritik des einen von uns<sup>4)</sup> an ihrer Mitteilung »Über den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen«<sup>5)</sup> dadurch zu entkräften, daß sie eine ausführlichere Schilderung der Versuche bringen, welche ihre Hypothese von der alleinigen Aktivierung des Sauerstoffs stützen sollen. Auch verweisen sie auf die Dissertation von E. Hene<sup>6)</sup>, in welcher alle Einzelheiten zu lesen sind. Diese Versuche können jedoch bei näherer Betrachtung auch vom Standpunkte der in Frage stehenden Hypothese zu einer andren Deutung, bezw. zu Widersprüchen führen. Denn einerseits ergeben ihre Funken- und Lichtbogen-Versuche mit Luft um so mehr Stickoxyd, je sauerstoffreicher das Zumischungsgas, andrerseits ihre Funkenversuche mit Sauerstoff um so mehr Stickoxyd, je stickstoffreicher das Zumischungsgas ist. Also könnte man im ersten Fall auf eine Aktivierung des Stickstoffs, im letzteren des Sauerstoffs schließen.

Die Ergebnisse der Funkenversuche<sup>7)</sup> lassen sich aber, wie der eine von uns schon geltend gemacht hat, durch eine partielle Durchmischung der Gase in den Quarzcapillaren ungewöhnlich erklären.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 19, 1507 [1895].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 35, 1125 [1911].

<sup>3)</sup> B. 46, 603—617 [1913].

<sup>4)</sup> Koenig, B. 46, 132—134 [1913].

<sup>5)</sup> B. 45, 3652—3658 [1912].

<sup>6)</sup> Dissert. Berlin-Charlottenburg 1912.

<sup>7)</sup> Vergl. Hene, Dissertation, S. 18—19.

Ohne eine solche Durchmischung ist bei Leugnung der Aktivierbarkeit des Stickstoffs nicht einzusehen, weshalb bei den Versuchen mit gefunktem Stickstoff überhaupt eine Spur Stickoxyd gebildet werden konnte. (Daß der benutzte Stickstoff selbst sehr rein war, haben Fischer und Hene durch besondere Versuche ohne Zutrommungsgas nachgewiesen: es entstand dann keine nachweisbare Menge Stickoxyd.)

Was nun die Lichtbogen-Versuche anlangt, so geben Fischer und Hene an, daß eine Durchmischung durch die besondere Anordnung des Apparates sicher vermieden war, und daß der konstante Ausschlag des Wattmeters dafür eine Gewähr bildete. Bedenken gegen die Exaktheit auch dieser Versuche sind bereits kurz geäußert worden<sup>1)</sup>. Die genannten Herren wollen diese Bedenken nicht gelten lassen, aber sie geben nichts an, was ihr Resultat vom Standpunkt ihrer Theorie, die nur eine Aktivierung des Sauerstoffs annimmt, verständlich machen könnte. Gibt man aber die Möglichkeit einer Durchmischung im Entladungsraum zu, so erklärt sich das Resultat, die Erhöhung der Stickoxydausbeute durch nachträgliche Zumischung von Sauerstoff zur »gefunkten« Luft, aus den Massenwirkungen ohne weiteres. Um dies klarzustellen, haben wir Versuche mit Gleichstrom-Lichtbogen gemacht<sup>2)</sup>.

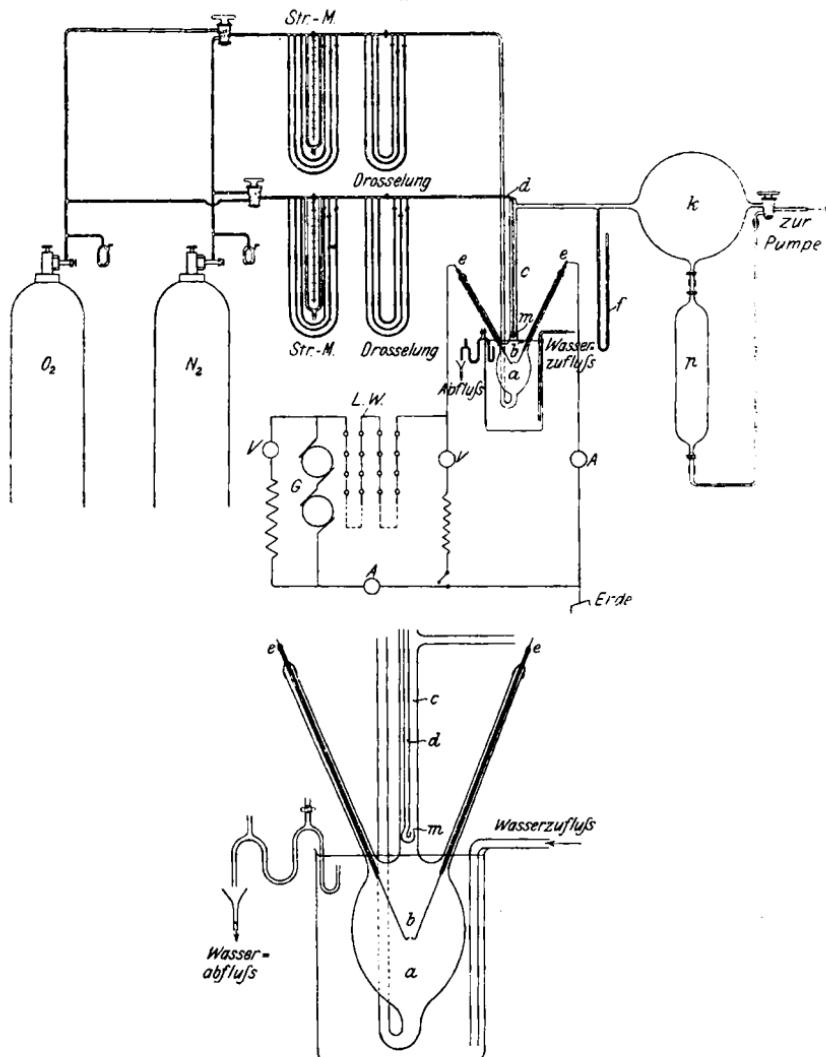
Der Entladungsapparat, den wir benutzten, war im Prinzip der gleiche, wie der von Fischer und Hene. Er unterschied sich von diesem nur dadurch, daß er nicht aus Quarz, sondern aus Glas gefertigt und dementsprechend zur Verminderung der Bruchgefahr etwas größer dimensioniert war, und daß die Anordnung der Rohrabsätze und der Elektroden ein leichteres Herausheben aus dem Kübler ermöglichte. Der Kübler, ein einfacher Glasbecher, wurde von Leitungswasser durchflossen; den Ablauf bildete ein Heber für konstantes Niveau (vergl. Figur 1). Die Elektroden (*e*) waren 25 cm lange, 3 mm starke Eisendrähte, die in entsprechend langen Röhren in spitzem Winkel zur Apparatachse eingekittet waren. An ihren inneren Enden waren sie etwas hakenförmig nach aufwärts gebogen, so daß der zwischen den Enden überspringende, etwa 5 mm lange Glimmbogen (*b*) sich gut festbrennen konnte. Der Abbrand der Elektroden war äußerst gering und für die Bogenlänge zu vernachlässigen. Als Entladungsraum diente ein ovales Kölbchen (*a*) von etwa 40 ccm Inhalt, sein größter Durchmesser war etwa 4 cm. An den Kolben schloß sich ein vertikales etwa 8 mm weites Abgasrohr (*c*), in welches von oben das Rohr (*d*) für die Zuleitung des Zutrommungsgases eingesetzt war. Dieses war an seinem unteren Ende verjüngt und umgebogen, womit nach Fischer und Hene eine Wirbelbildung und Durchmischung möglichst vermieden werden sollte. Durch Verschieben

<sup>1)</sup> Vergl. Koenig, I. c.

<sup>2)</sup> Die Versuche wurden im März und April d. J. ausgeführt.

dieses Rohres konnte der Abstand der Mischungsstelle (*m*) vom Bogen variiert werden. Die Gase wurden mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch den Entladungsapparat und durch einen als Windkessel dienenden 2 l fassenden Rundkolben (*k*) gesaugt, dann über eine Abzweigung durch etwa  $\frac{1}{2}$  l fassende,

Figur 1.



mit Hähnen abschließbare Pipetten (*p*), die zur Probenahme dienten. Ein Manometer (*f*) zeigte den Druck im Windkessel an, der von dem Druck im Bogenraum nur wenig differierte. Er betrug 600 – 650, meist 614 mm Hg. Die Analyse

geschah stets nach der von Haber und Koenig<sup>1)</sup> angewandten Methode durch Absorption der nitrosen Gase in der Pipette mit kohlensäurefreiem Wasser, dem etwas Mercksches Perhydrol zwecks Oxydation der salpetrigen Säure zugefügt war, und Titration der Salpetersäure mit carbonatfreier Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Die gefundene Stickoxyd-Konzentration wurde zur Vergleichung mit den Resultaten von Fischer und Hene auf das Volumen des durch den Bogen geschickten Gases umgerechnet.

Die Gase wurden dem Apparat stets trocken zugeführt, die Trocknung der Luft geschah durch Tiefkühlung mit Aceton-Kohlensäure-Gemisch (Temp. ca. -80°) und Filtration des Eises durch Asbestpfropfen in dem Kühler. Die Gase wurden, sofern nicht atmosphärische Luft verwendet wurde, aus Stahlflaschen entnommen. Der Sauerstoff enthielt 2.5% Verunreinigungen (Stickstoff und Argon), der Stickstoff etwa 0.5% Sauerstoff. Die Gasgeschwindigkeiten wurden durch geeichte Strömungsmanometer (Str.-M.) (mit mehreren parallel geschalteten Capillaren) gemessen. Um den Bedingungen der Versuche von Fischer und Hene möglichst nahe zu kommen, haben wir das durch den Bogen zu schickende »Hauptgas« stets mit 2.65 l pro Stunde, das ZutreibungsGas mit 1.72 l pro Stunde strömen lassen. Die Probenahme dauerte stets so lange, bis eine das 6-8-fache des Pipettenvolumens betragende Gasmenge durch den Apparat gesaugt war, also etwa 1 Stunde.

Der Lichtbogen wurde mit hochgespanntem Gleichstrom betrieben, geliefert von 2 in Serie geschalteten, durch einen 17 PS-Motor angetriebenen 3000-Volt-Generatoren (G) der Siemens-Schuckert-Werke<sup>2)</sup>. Der größte Teil der Spannung, etwa  $\frac{9}{10}$ , wurde von einem großen Glühlampenvorschaltwiderstand (L. W.) aufgenommen. Die Zündung des Bogens geschah durch starke Verminderung des Gasdruckes, wodurch eine Kontaktzündung und die dazu erforderliche Verschiebbarkeit der Elektroden entbehrlich wurde. Strom und Spannung am Bogen wurden mit Präzisionsinstrumenten gemessen, ihr Produkt ergibt den Wattverbrauch des Bogens. Wenn auch der Bogen infolge des großen Vorschaltwiderstandes sehr ruhig brannte, so zeigte das Voltmeter doch Spannungsschwankungen bis über 5% an, während das Amperemeter praktisch konstanten Ausschlag zeigte (0.13 Amp.). Für Vergleichsversuche haben wir auch Wechselstrom von 50 Perioden benutzt, der im Verhältnis 120:10000 Volt hochtransformiert und im Primärkreis durch einen Vorschaltwiderstand reguliert wurde. Bei den benutzten Stromstärken von 0.12-0.13 Ampere waren die Schwankungen der hier etwa doppelt so großen Bogenspannung prozentual etwa gleich groß wie beim Gleichstrombogen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 13, 732 [1907].

<sup>2)</sup> Dieser Apparat wurde uns von Hrn. Prof. Dr. Bredig, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Karlsruher Hochschule, freundlichst zur Verfügung gestellt. Wir möchten ihm auch an dieser Stelle unseren Dank dafür aussprechen.

Abgasrohr 8 mm weit. Abstand der Zumischungstelle vom Bogen 50 mm.

Nr.	Dauer in Stdn.	Druck in mm Hg	Haupt- gas °C	Strö- mungs- Geschwin- digkeit L/St.	Zu- satz- gas	Strö- mungs- Geschwin- digkeit 2.65	Strö- mungs- Geschwin- digkeit —	Spannung L/St.	Spannung im Mittel	Watt im Mittel	Redu- ziertes Volumen ccm	Pi- petten- inhalt ccm	Titration n/10- NaOH ccm	NO, bezogen auf das Haupegas Vol.-Proz.	
1	1	61.4	16	Luft	N <sub>2</sub>	—	—	0.130—0.134	444—474	60.5	544	415	6.41	14.35	3.46
2	1	»	16	»	»	—	—	0.130—0.138	438—468	60.8	566.7	432	6.47	14.50	3.35
3	1	16	16	»	»	—	—	0.132	420—480	59.4	517.3	392	6.18	13.88	3.54
4	1.8	»	15.5	»	»	—	—	0.130	423—450	56.75	544	417.2	3.82	8.55	3.38
5	1	»	16	»	»	—	—	0.130—0.138	408—441	55.8	566.7	432	3.82	8.55	3.27
9	1.5	»	15.5	»	»	Luft	»	0.130	423—453	57.0	545	417.5	3.82	8.55	3.39
7	1.5	»	17	»	»	Luft	»	0.130	402—444	54.7	544	413	4.00	8.95	3.59
8	1	»	17	»	»	Luft	»	0.130	402—444	54.7	566.7	431	4.26	9.60	3.66
9	1.5	»	16.5	»	»	O <sub>2</sub>	»	0.130	426—447	56.7	544	414.5	4.22	9.45	3.76
10	1	»	15.8	»	»	O <sub>2</sub>	»	0.130	423—444	56.4	545	416.7	4.22	9.45	3.74

Tabelle I umfaßt Versuche, welche denen von Fischer und Hene analog ausgeführt sind und analoge Resultate ergeben haben, also Versuche mit Luft als Hauptgas und Stickstoff, Luft und Sauerstoff als Zusatzgas. Daß die Konzentrationen durchweg niedriger sind als die entsprechenden Werte dort, liegt einmal daran, daß das Entladungsgefäß bei uns etwas zu groß war, um bei der benutzten Strömungsgeschwindigkeit eine völlige Einstellung des Gleichgewichts erreichen zu lassen (ein Teil des Hauptgases wirkte somit nur verdünnend). Sodann ist wohl anzunehmen, daß die von Hene benutzte Analysemethode (Absorption der nitrosen Gase in konzentrierter Schwefelsäure) einen Fehler in sich birgt, der maximal bis 20 % des Eigenwertes zu hohe Resultate ergeben kann. Er berechnet nämlich die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate als N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dies trifft aber nur für hälftige Oxidation des Stickoxyds zu; sind jedoch die nitrosen Gase völlig zu

$\text{N}_2\text{O}_4$ , bzw.  $\text{NO}_2$  oxydiert, welches von Schwefelsäure unter Bildung äquivalenter Mengen Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure absorbiert wird, so muß die Gewichtszunahme um 20 % mehr betragen als bei  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Da die Länge des Weges der Gase vom Entladungsapparat bis zum Absorptionsgefäß nicht angegeben ist, so läßt sich nicht abschätzen, wie groß der Fehler gewesen ist.

Aus den Versuchen der Tabelle I ist Folgendes zu entnehmen:

1. Trotz des relativ großen Abstandes der Zumischungsstelle vom Bogen<sup>1)</sup> und trotz Anwendung von Gleichstrom ist eine teilweise Diffusion des Zumischungsgases in den Bogenraum nicht ganz zu vermeiden, was sich daraus ergibt, daß die auf das Hauptgas bezogene Stickoxydmenge um so größer ist, je sauerstoffreicher das Zusatzgas ist.

2. Der Wattverbrauch des Bogens bei konstanter Stromstärke (0.13 Amp.) zeigt keine merkbare Abhängigkeit von der Natur des Zumischungsgases. Er schwankte unregelmäßig um etwa 2—5 % seines Eigenwertes.

Daß in der Tat eine Diffusion des Zumischungsgases in den Bogenraum die Ursache war für die kleine Änderung der Stickoxydausbeute mit der Zusammensetzung des Zumischungsgases, ließ sich durch einen besonderen Versuch mit Stickstoff als Hauptgas und Methan als Zumischungsgas deutlich zeigen<sup>2)</sup>. Im Spektrum des Bogens erschienen die Cyanbanden, und im Abgas wurde Cyanwasserstoff durch die Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen. Da bei unseren Versuchen die Durchmischung nicht durch die Entladungsstöße hervorgerufen wurde (es wurde ja Gleichstrom verwendet), so müssen wir sie einer wirbelartigen Gasströmung zuschreiben, welche durch die ungleiche Temperatur des Gases im Bogen und an der gekühlten Gefäßwand zu Stande kommt. Diese Wirbelbewegung setzt sich auch etwa 20 mm weit in das Abgasrohr fort und saugt einen Teil der Gase längs der Rohrwand in den Kolben zurück.

Die folgende Tabelle II enthält einige Versuche mit Luft, Stickstoff und Sauerstoff. Die Versuche sind mit einem andren Apparat ausgeführt, der ein etwas weiteres Abgasrohr hatte (lichte Weite 11 mm), im übrigen dem ersten Apparat gleich war. Erst 35 mm oberhalb der Mündung des Kolbens in das Abgasrohr und somit über 70 mm

<sup>1)</sup> Bei den Versuchen von Fischer und Hene betrug dieser Abstand nur etwa 20 mm.

<sup>2)</sup> Die Strömungsgeschwindigkeiten von Haupt- und Zusatzgas waren dieselben wie bei allen andern Versuchen.

weit vom Bogen wurde das Zusatzgas eingeführt. Trotzdem war die Durchmischung deutlich und eher noch stärker als bei den Versuchen der Tabelle I. Besonders zeigt sich die Wirkung der Durchmischung bei Sauerstoff bzw. Stickstoff als Hauptgas; in beiden Fällen ist durch Zusatz von Stickstoff bzw. Sauerstoff eine Vergrößerung der Stickoxydausbeute deutlich sichtbar. Auch die Kontrollversuche mit Stickstoff als Hauptgas und Methan als Zusatzgas ließen durch Bildung von Blausäure und Auftreten des Cyanspektrums die Durchmischung erkennen.

Tabelle II.

Abgasrohr 11 mm weit. Abstand der Mischungsstelle vom Bogen 70 mm.

Nr.	Dauer in Stdn.	Druck mm Hg	t °C	Haupt- gas	Strömungs- Geschwin- digkeit L/Std.	Zu- satz- gas	Strömungs- Geschwin- digkeit L/Std.	NO, bezogen auf das Hauptgas Vol.-Proz.
1	2.0	614	19.5	O <sub>2</sub>	2.65	—	—	0.30
2	1.5	»	19.0	»	»	N <sub>2</sub>	1.72	0.64
3	1.5	»	19.5	N <sub>2</sub>	»	—	—	0.59
4	1.5	»	19.5	»	»	O <sub>2</sub>	1.72	1.37
5	2.5	»	19	Luft	»	—	—	3.46
6	1.5	»	19.3	»	»	N <sub>2</sub>	1.72	3.41
7	1.5	»	21.5	»	—	Luft	»	3.50
8	1.5	»	21.4	»	»	O <sub>2</sub>	»	3.82

Tabelle III.

Abgasrohr 8 mm weit. Abstand der Mischungsstelle vom Bogen 90 mm.

1	0.75	614	19	N <sub>2</sub>	2.65	N <sub>2</sub>	1.72	0.46
2	0.41	»	19	»	»	»	»	0.48
3	0.50	»	18	»	»	Luft	»	0.48
4	0.50	»	17.5	»	»	»	»	0.46
5	0.50	»	17	»	»	O <sub>2</sub>	»	0.46
6	0.50	»	16.8	»	»	»	»	0.48
7	0.50	»	19.5	O <sub>2</sub>	»	—	—	0.20
8	0.50	»	19.5	»	»	—	—	0.19
9	1.00	»	19.5	»	»	O <sub>2</sub>	»	0.17
10	0.50	»	19.5	»	»	»	»	0.20
11	1.00	»	18.7	»	»	Luft	»	0.19
12	1.33	»	17.5	•	»	N <sub>2</sub>	»	0.19
13	0.67	»	18	»	»	»	»	0.19

Erst bei größeren Abständen (etwa 90 mm Entfernung vom Bogen) wurde die Durchmischung unmerklich, wie aus den Ergebnissen der Tabelle III hervorgeht. Wir erhielten bei diesen Versuchen mit Bomben-Sauerstoff bzw. -Stickstoff als Hauptgas stets fast die gleiche Menge Stickoxyd, ob wir nun Stickstoff, Sauerstoff oder Luft zusetzten.

Tabelle IV enthält Gleichstrom- und Wechselstrom-Versuche mit Sauerstoff als Hauptgas und Stickstoff als Zusatzgas, bei welchen die Entfernung der Zumischungsstelle vom Bogen variiert wurde. Ihr Einfluß ist deutlich sichtbar. Bei kleineren Entfernungen ergaben die qualitativen Kontrollversuche mit Methan sogar eine Abscheidung von Kohle im Entladungsgefäß.

Tabelle IV.

Nr.	Dauer in Stunden	Druck mm Hg	t °C	Hauptgas	Strö- mungs- Geschwin- digkeit L/Std.	Zusatzgas	Strö- mungs- Geschwin- digkeit L/Std.	NO, bezogen auf das Hauptgas Vol.-Proz.	Stromart	Abstand der Mischungs- stelle vom Bogen mm
1	1.33	614	20.5	O <sub>2</sub>	2.65	N <sub>2</sub>	1.72	3.09	W	35
2	1.33	»	17.8	»	»	»	»	4.38	G	35
3	0.75	»	17.5	»	»	»	»	0.31	W	43
4	0.75	»	17.5	»	»	»	»	0.83	G	43
5	1.00	»	19.5	»	»	»	»	0.30	W	48
6	1.00	»	19.5	»	»	»	»	0.33	G	48
7	1.75	»	20	»	»	»	»	0.25	W	53
8	2.00	»	20.5	»	»	»	»	0.19	G	53
9	1.75	»	18.5	»	»	—	—	0.08	W	—

W = Wechselstrom, G = Gleichstrom.

Fischer und Hene bemerken, daß bei ihren Versuchen der Wattverbrauch des Bogens in Luft stets genau derselbe gewesen sei, unabhängig von der Zusammensetzung des Zumischungsgases, während ein in »verkehrter Luft« (80 % Sauerstoff) brennender Bogen gleicher Stromstärke um 19 % mehr Energie verbraucht habe. Nun sind das schon recht extreme Verhältnisse. Der Wattverbrauch des Bogens wächst in der Tat, wie auch Grau und Ruß<sup>1)</sup> gezeigt haben, mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Gasmischung. Unsere eigenen Messungen mit Gleichstrombogen konstanter Stromstärke (0.13 Amp.) zeigen sogar, wie aus der Tabelle V und dem Diagramm ersichtlich ist, nahezu lineare Proportionalität beider. Der in Sauerstoff brennende Bogen hat etwa den 1 1/2-fachen Wattverbrauch wie der in Stickstoff brennende, aber bei Mischungen, die etwa die Zusammensetzung der Luft haben, ist der Einfluß eines Zusatzes von 5% oder selbst 10 % Sauerstoff zur Luft auf den Wattverbrauch des Bogens so klein, daß er durch die Messungsfehler zum Teil verdeckt wird. Wir sind deshalb weiter der Ansicht<sup>2)</sup>, daß bei den Versuchen von Fischer und Hene das Wattmeter die geringen Mengen in den

<sup>1)</sup> Wien. Ber. [IIa] 117, 361, 370 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. Koenig, B. 46, 134 [1913].

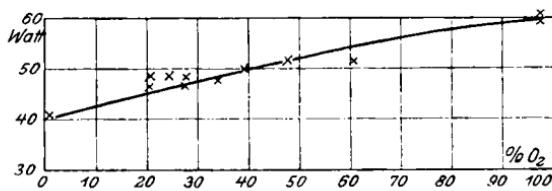
Bogenraum diffundierten Sauerstoffs, welche nach dem Massenwirkungsgesetz bereits eine deutliche Erhöhung der Stickoxyd-Konzentration bewirkten, nicht anzeigen konnte.

Tabelle V.  
Wattmessungen am Gleichstrombogen in Stickstoff- und Sauerstoff-Gemischen.  
Gasgeschwindigkeit 2.65 L/Stdn.

Nr.	Druck mm Hg	Strom- stärke Amp.	Spann. Volt.	Spann. im Mittel	Watt	Watt im Mittel	Gas	O <sub>2</sub> %
1	614	0.130	459—468	463.5	59.67—60.84	60.25	Bomben- Sauerstoff	97.5
2	»	»	306—324	315	39.78—42.12	40.95	Bomben- Stickstoff	0.5
3	»	»	354—366	360	46.02—47.58	46.80	Luft	20.9
4	»	»	456—462	459	59.24—60.06	59.67	Bomben- Sauerstoff	97.5
5	»	»	366—378	372	47.58—49.14	48.36	Luft	20.9
6	»	»	366—381	374	47.58—49.53	48.55	Luft und ca. 5% O <sub>2</sub>	24.6
7	»	»	360—384	372	46.80—49.92	48.36	Luft und ca. 10% O <sub>2</sub>	28
8	»	»	342—354	348	45.80—47.08	46.44	Luft und ca. 10% O <sub>2</sub>	28
9	»	»	354—366	360	47.08—48.67	47.87	Luft und ca. 20% O <sub>2</sub>	34
10	»	»	360—387	372	47.88—51.47	49.67	Luft und ca. 30% O <sub>2</sub>	39.1
11	»	»	378—396	387	50.27—52.67	51.47	Luft und ca. 50% O <sub>2</sub>	47.2
12	»	»	378—396	387	50.27—52.66	51.46	Luft und 100% O <sub>2</sub>	60.4

Einfluß der Gaszusammensetzung auf den Wattverbrauch des Gleichstrombogens in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen.

Bogenlänge 5 mm. Stromstärke 0.13 Amp.



Figur 2.

Unsere gläsernen Entladungsgefäße erlaubten es nicht, den Versuch von Fischer und Hene mit partieller Kühlung zu wiederholen. Diese finden, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Stick-

oxydausbeute größer ist, wenn das Entladungsgefäß nur zur Hälfte in Wasser eintaucht. Ferner beobachten sie eine Abnahme der auf das Hauptgas bezogenen Stickoxyd-Konzentration mit Zunahme der Geschwindigkeit des Zumischungsgases<sup>1)</sup>. Sie sehen darin eine Bestätigung ihrer Hypothese, nach welcher der Sauerstoff nicht nur durch elektrische, sondern auch durch rein thermische Wirkung aktiviert wird. Wir halten es jedoch für wahrscheinlich, daß durch die Kühlung die zweifellos vorhandenen Wirbelbewegungen im Gase modifiziert werden. Die hohen Konzentrationen an Stickoxyd, welche bei den Lichtbogenversuchen erhalten wurden, zeigen, daß in dem kleinen Entladungsgefäß bereits stationäres Gleichgewicht sich eingestellt hatte, so daß bei längerer Berührung des Gases mit dem Bogen keine wesentliche Steigerung der Konzentration mehr möglich war. Ange- genommen nun, bei den Versuchen mit partieller Kühlung sei mehr Zumischungsgas in dem Bogenraum diffundiert, so muß die Ausbeute an NO, die ja immer auf das Hauptgas bezogen wurde, größer erscheinen, wenn Luft oder Sauerstoff, dagegen etwas kleiner, wenn Stickstoff zugemischt wurde. Die Versuchsergebnisse von Fischer und Hene bestätigen diese Annahme.

Der schädliche Einfluß der Geschwindigkeitszunahme des Zusatzgases auf die NO-Ausbeute (vgl. Fig. 4 in Henes Dissert. S. 38) ist möglicherweise nur ein scheinbarer und durch den oben erwähnten Fehler in der Analysenmethode vorgetäuscht.

Im Gegensatz dazu stehen die Funkenversuche von Fischer und Hene, bei welchen die Stickoxyd-Ausbeuten um so größer waren, je mehr Zumischungsgas auf die gleiche Menge gefunktes Gas kam.

Hier wurde aber die Geschwindigkeit des Zumischungsgases immer gleich gehalten und dafür die Geschwindigkeit des durch die Funken-capillare strömenden Gases variiert. Die Kurven der Figur<sup>2)</sup> zeigen ein Ansteigen der auf die Menge des gefunkten Gases bezogenen NO-Ausbeute bei Abnahme der Geschwindigkeit des durch die Funken-capillare strömenden Gases. Das ist durchaus verständlich, denn erstens macht sich dann die Durchmischung stärker geltend, und zweitens wird ja die Stickoxydmenge auf ein kleineres Gasvolumen bezogen. Die Durchmischung war anscheinend recht bedeutend, wie daraus zu ersehen ist, daß die Kurven für gefunkten Sauerstoff höher liegen, als die für gefunkte Luft, und daß bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit des gefunkten und des ungefunkten Gases etwa die gleiche Menge Stickoxyd erhalten wurde, ob nun Sauerstoff gefunkt

<sup>1)</sup> Geringe Abweichungen ausgenommen, vergl. Hene, Dissertation, S. 47, Tabelle 20.

<sup>2)</sup> Dissertation Hene, S. 19.

und Luft zugemischt oder umgekehrt Luft gefunkt und Sauerstoff zugeführt wurde.

Im Widerspruch zu den übrigen stehen die zwei untersten Kurven der Figur 2<sup>1)</sup>), nach welchen anscheinend beim Funken von Stickstoff etwas mehr Stickoxyd erhalten wird, wenn Luft als wenn Sauerstoff zugemischt wird. Nun ist aber die letzte Kurve (mit zugemischemtem Sauerstoff) nicht unter denselben Bedingungen gewonnen wie die übrigen; die Strömungsgeschwindigkeiten waren doppelt so groß wie bei den andren Versuchen<sup>2)</sup>). Die Durchmischung in der Capillare war deshalb geringer und das Gemisch für die Stickoxyd-Produktion ungünstiger.

Zu den Versuchen von Fischer und Hene mit stillen Entladungen<sup>3)</sup> bemerken wir schließlich, daß der von Schönbein herührende Gedanke der Stickoxydbildung aus Ozon und Stickstoff von Carius<sup>4)</sup> bereits geprüft und zu Gunsten der Vorstellung aufgegeben worden ist, daß Aktivierung beider Komponenten (Stickstoff und Sauerstoff) Bedingung für eine Reaktion derselben miteinander ist. Das von Fischer und Hene beobachtete blaue Leuchten im Ozonrohr, welches, wie spektroskopisch erkennbar ist, vom ionisierten Stickstoff, nicht vom Sauerstoff stammt, spricht dagegen, daß die Entladung nur den Sauerstoff modifiziert, und die Tatsache, daß der nach Strutts Methode (durch Funkenentladungen bei verminderter Druck) aktivierte Stickstoff weder mit Sauerstoff, noch mit Ozon Stickoxyd liefert, zeigt uns, daß es für diese Reaktion auf die besondere Art der Aktivierung beider Komponenten ankommt, ohne daß wir darüber vorerst Näheres angeben könnten.

Zusammenfassend sind wir der Meinung, daß mit den von Fischer und Hene benutzten Versuchsanordnungen ein Beweis für ihre Annahme, daß es für die Stickstoff-Oxydation bei elektrischen Entladungen nur auf die Aktivierung des Sauerstoffs ankommt, nicht erbracht werden kann. Unsere eigenen Versuche mit Gleichstrombögen zeigen deutlich, daß die chemische Wirkung des hinter dem Bogen zugemischten Gases stets darauf beruhte, daß ein Teil desselben infolge turbulenter Gasbewegung im Entladungsraum in diesen eindringen konnte, so daß der Bogen nun auf ein andres Gasgemisch wirkte. War die Vermischung im Bogenraum vermieden, so wirkte das Zusatzgas lediglich als Verdünnungsmittel.

1) Diss. Hene, S. 19.

2) Vergl. Hene, Dissertation, S. 42—43.

3) B. 46, 615 [1913].

4) A. 174, 31—40 [1874].