ÜBER DIE STICKOXYDBILDUNG IM HOCHSPANNUNGSBOGEN.

(II. Mitteilung.)

Von F. Haber und A. Koenig¹⁾.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Wir haben im Vorjahre unter demselben Titel in der Z. f. Elektroch. eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher wir darzutun bemüht waren, daß die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen zwar so geführt werden kann, daß sie wesentlich ein rein thermisches Phänomen ist, daß aber gerade diese Ausführungsweise theoretisch nicht empfehlenswert ist. Unsere Arbeitsweise trat demgemäß in Gegensatz zu der Arbeitsweise, die man früher befolgt hat. Auf die kürzeste Form gebracht, kennzeichnet sich die Absicht älterer Versuche dahin, daß man die gasförmige Leiterstrecke möglichst hoch zu erhitzen und dann möglichst rasch abzuschrecken bestrebt war, während wir darauf ausgingen, die gasförmige Leiterstrecke während des Stromdurchganges zu kühlen, so daß eine extreme, sehr hohe Temperatur derselben überhaupt nicht zustande kam. Bei extrem hoher Temperatur werden, wie wir uns zu zeigen bemüht haben, die primären elektrischen Wirkungen durch die übergelagerten thermischen Erscheinungen verdeckt. Bei unserer Arbeitsweise findet diese Erscheinung nicht statt. Alle unsere Versuche waren mit Stickstoff-Sauerstoffmischungen ausgeführt und lieferten zwar relativ sehr hohe, aber doch vom quantitativen Umsatz des Stickstoffes und Sauerstoffes zu Stickoxyd weit entfernte Ergebnisse. Wir äußerten die Vermutung, daß es sich hier um ein elektrisches Gleichgewicht handeln möchte, und wir haben diese Vermutung inzwischen durch neue Versuche bestätigt. Man erreicht, wie im folgenden gezeigt wird, dieselben Gehalte, ausgehend von Stickoxyd, die wir, ausgehend von Stickstoff-Sauerstoffmischungen, erhalten haben. Diese Gehalte erweisen sich von den elektrischen Versuchsbedingungen abhängig. Man gelangt also zu demselben stationären Zustand von beiden Seiten her. Wir bezeichnen diesen Zustand als elektrisches Gleichgewicht im Gegensatz zu dem thermischen Gleichgewichte. Während die Lage des thermischen Gleichgewichtes der drei Gase, Stickstoff, Sauerstoff und Stickoxyd, nur durch die Temperatur und die Massenwirkungen gekennzeichnet ist, verstehen wir unter dem elektrischen Gleichgewichte

ein solches, bei welchem für den stationären Zustand noch ein bestimmter elektrischer Energieaufwand in der Zeiteinheit erforderlich ist, dessen Betrag für die Größe der Abweichung vom thermischen Gleichgewichtszustande bestimmend ist¹⁾. Bezeichnen wir mit K_t die Gleichgewichtskonstante im gewöhnlichen Sinne, also

$$K_t = \frac{(NO)}{(N_2)^{1/2} (O_2)^{1/2}}$$

und kennzeichnen wir mit

$$K_e = \frac{(NO)}{(N_2)^{1/2} (O_2)^{1/2}}$$

das Zusammensetzungsverhältnis beim Aufwande eines bestimmten, von den Versuchsbedingungen abhängigen Betrages elektrischer Energie in der Zeiteinheit, so ist unter der Voraussetzung der Temperaturgleichheit in beiden

Fällen die Arbeitsgröße $RT \ln \frac{K_e}{K_t}$ ein Maß der elektrischen Gleichgewichtsverschiebung, bezogen auf das Mol Stickoxyd. Offenbar kann K_e ebensoviel kleiner als größer wie K_t sein, je nachdem der Ionenstoß mehr der Bildung oder der Zerlegung des Stickoxyds zugute kommt. Würde das letztere der Fall sein, so müßte man streben, die elektrischen Erscheinungen durch die thermischen zu verdecken, wie man es früher getan hat. Liegt es hingegen umgekehrt — und dies ist der von uns vertretene Standpunkt —, so muß man die thermischen Erscheinungen zurückdrängen, um die elektrischen zur Geltung kommen zu lassen.

Das Verhältnis des elektrischen Gleichgewichtszustandes zum thermischen hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher (die Bildung und) der Zerfall des Stickoxyds bei der Versuchstemperatur auf nichtelektrischem Wege verläuft. Zwei Grenzfälle bieten sich zunächst der Betrachtung dar. Befinden wir uns in einem Temperaturgebiete, in welchem die (Bildungs- und) Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds praktisch Null ist, so wird die Lage des elektrischen Gleichgewichtes, welche durch die Konstante K_e gekennzeichnet ist, lediglich davon abhängen,

1) Die erste Mitteilung findet sich in der Z. f. Elektroch. **13**, 725 (1907).

1) Die Abhängigkeit der Lage des elektrischen Gleichgewichtes von den einzelnen Formen der Gasentladung wird in dieser Mitteilung noch nicht behandelt.

in welchem Maße der Elektronenstoß bildend und zersetzend auf Stickoxyd einwirkt. Befinden wir uns andererseits in einem Temperaturgebiete, in welchem die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds überaus groß ist, so wird das elektrische von dem thermischen Gleichgewichte, also die Konstante K_e von der Konstante K_t nicht merklich verschieden sein können, weil jeder elektrisch hervorgebrachte Mehrgehalt an Stickoxyd durch augenblicklichen Rückgang auf die Konzentration des thermischen Gleichgewichtes verschwindet. Daraus folgt, daß sich die thermischen Erscheinungen zugunsten der elektrischen nur zurückdrängen lassen, wenn man in einem Temperaturgebiete arbeitet, in welchem die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds noch eine vergleichsweise geringe ist. Wir begründen im Fortgang dieser Mitteilung durch Versuche, daß unter unseren Arbeitsbedingungen das Stickoxyd in der Tat meßbar langsam in der Entladungsbahn zerfällt. Diese Darlegung bildet eine wesentliche Stütze unseres früheren, auf rechnerischem Wege gewonnenen Ergebnisses, daß in unserem gekühlten Hochspannungsbogen die Temperatur von 3000°C . nicht erreicht wird.

Je tiefer wir mit der Temperatur herabgehen, um so mehr sind wir gegen den thermischen Rückzerfall des Stickoxyds gesichert. Aber es scheint nach dem, was über diese Verhältnisse in der physikalischen Literatur zu finden ist, daß der elektrische Arbeitsaufwand zur Hervorbringung der Gasionisation durch Stoß erheblich wächst, wenn wir mit der Temperatur unter Weißglut heruntergehen. Es wird also ein günstigstes Gebiet der Temperatur geben, welches nach oben hin durch den Bereich rapiden thermischen Stickoxydzerfalles, nach unten hin durch das Gebiet hoher Ionisationsarbeit begrenzt ist.

Um die Temperaturverhältnisse in unserem Entladungsrohr unmittelbar anschaulich zu machen, haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Zunächst wurde ein Platindraht von 0,01 mm Dicke in die Mitte des Rohres gebracht, welches bei diesem Versuche, wie überhaupt bei allen in dieser Abhandlung mitgeteilten Experimenten, genau der Fig. 417 unserer ersten Mitteilung entsprach. Der feine Platindraht war so angeordnet, daß er gerade und horizontal durch die Mitte des Entladungsrohres lief, dessen Längsachse vertikal war. Dies wurde erreicht, indem ein offener Ring von etwas stärkerem Platindraht, auf welchen der dünne Draht diametral gespannt und gelötet war, in das Quarzrohr eingeschoben wurde, an dessen Wandung er sich mit leichter Federung glatt anlegte. Beim Durchgang der Entladung durch das Rohr glühte dieser Draht schon bei kleinen Stromstärken hell, er schmolz

aber erst, als die Stromstärke auf 0,2 Amp. gesteigert wurde. Der Druck bei diesem Versuche betrug rund 100 mm Quecksilber. Dickere Platindrähte schmolzen auch bei 0,4 Amp. unter demselben Drucke nicht, weil sie offenbar durch Ableitung an die Quarzwand zu viel Wärme verloren. Gastemperatur und Platintemperatur sind auch bei Verwendung des Drahtes von 0,01 mm Stärke, bei welchem die Wärmeableitung durch die kälteren Drahtenden kaum mehr ins Gewicht fällt, nicht gleich zu setzen. Denn die Wärmekapazität des Platins ist im Vergleich zu der des Gases zu groß, als daß der feine Draht den thermischen Aenderungen des der Wechselstromwirkung unterworfenen Gases momentan folgte¹⁾. Aber die Gasbewegung, auf deren Heftigkeit wir in folgendem noch eingehen, ist so stark, daß der Unterschied nicht sehr groß werden kann, und es ist jedenfalls zu schließen, daß bei unseren Versuchen über Stickoxydbildung und -Zersetzung, bei welchen die Stromstärke mit 0,35 Amp. ihren Höchstwert erreichte, der Platinschmelzpunkt nicht um Tausende, sondern nur um Hunderte von Graden überschritten wurde. Dasselbe Resultat läßt sich aus dem Ergebnis von Versuchen folgern, bei denen Auerstrumpfmasse unabgebrannt in das Entladungsrohr gebracht und dort der Wirkung der Entladungen bei Stromstärken bis 0,4 Amp. unter 100 mm Druck ausgesetzt wurde. Die veraschte Masse zeigte keinerlei Schmelzung, obwohl die höchst feinfaserige Struktur der Edelerdenasche eine sehr kleine Wärmeableitung verbürgt. Auch färbte sich die Entladungsstrecke nicht etwa mit den Dämpfen der Erden²⁾.

Im Hinblick auf die Rechnungen nach den Warburgschen Ansätzen, die wir in unserer ersten Mitteilung kurz skizziert haben, und deren genauere Durchführung in der Karlsruher

1) Der durch die stärkere Strahlung des Platins bedingte Unterschied seiner Temperatur gegen die Gastemperatur ist bei der Drahtdicke von 0,01 mm sicherlich nicht groß. Denn man weiß aus Messungen von Flammentemperaturen mit Thermoelementen verschiedener Dicke, daß man mit so dünnen Drähten der Flammentemperatur sehr nahe kommt.

2) Uebrigens sind Versuche mit Auermasse sehr geeignet, die äußerst heftige Gasbewegung zu zeigen, welche durch den Wechselstromdurchgang in dem Entladungsrohr eintritt. Denn einzelne lose Teilchen der Auermasse tanzen mit der größten Heftigkeit in dem Rohr, bis sie der Zufall früher oder später heraus schleudert. Die Ursache dieser Bewegung, auf die wir die Vorstellung eines isothermen Gebietes in der Mitte unseres Rohres gegründet haben, liegt offenbar darin, daß die axialen Gasschichten in jeder Halbperiode durch Erwärmung heftig ausgedehnt werden, während die unmittelbar an der Quarzwand anliegenden Gasschichten nicht erheblich heiß werden. Die Reibung dieser sich ungleich rasch ausdehnenden Schichten muß die Bewegung notwendig zu einer wirbelnden machen.

Dissertation von A. Koenig (1907) sich findet, wollen wir nicht unterlassen, dem Vorstehenden die Bemerkung hinzuzufügen, daß eine Verdoppelung der in unser Entladungsrohr hineingeschickten elektrischen Energie keineswegs einer Steigerung der Temperatur auf das Doppelte entspricht. Denn man sieht direkt, daß, wenn wir die Stromstärke und mit ihr die in das Entladungsrohr hineingesandte Energie vermehren, die leuchtende Entladung näher an die kalte Quarzwand heranrückt, so daß die nicht leuchtende Zone, auf deren relativ schlechtem Wärmeleitungsvermögen das Heißwerden des Entladungskernes beruht, schmaler wird und größere Wärmemassen dementsprechend durchzulassen vermag. Die Temperaturänderungen werden also kleiner sein, als die Aenderungen der hineingeschickten Energie. Im gleichen Sinne werden etwaige Wärme verbrauchende Vorgänge wirken, welche mit steigender Temperatur im Gase auftreten, welches die Entladungsbahn passiert. Diese Vorgänge verdienen noch einige Worte. Wir haben in unserer ersten Mitteilung den Nernst-schen¹⁾ Ausdruck für das Gleichgewicht der Reaktion:

bis zu Stickoxydkonzentrationen von 25 % tabellarisch dargestellt, um den Leser instand zu setzen, die zu jedem Stickoxydgehalte bzw. zu jedem Werte der Gleichgewichtskonstante theoretisch zugehörige Temperatur mit einem Blicke zu erkennen. Wir haben uns keiner Täuschung darüber hingegeben, daß die abnorm hohen Temperaturen, welche sehr hohen Stickoxydgehalten entsprechen, keinerlei Sicherheit besitzen. Wir haben insbesondere auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei den extremen Temperaturen eine starke Volumenionisation der Gase möglich erscheint, und daß bei erheblicher Ionisationswärme eine wesentliche Verschiebung der Gleichgewichtslage dadurch bedingt sein kann. Auch andere qualitative Aenderungen erscheinen bei den extremen Temperaturen möglich. Nach einer Ueberschlagsrechnung von Nernst²⁾ ist von 2000°C. aufwärts ein merklicher mit der Temperatur

wachsender Ozongehalt des Sauerstoffes denkbar und auch Spaltung des Sauerstoffes in Atome, auf welche Herr Nernst gelegentlich bei mündlicher Unterhaltung hinwies, kommt bei den extremen Temperaturen in Betracht. Der monomolekulare Zerfall des Stickoxyds in Stickstoff- und Sauerstoffatome bei Lichtbogen-temperatur, auf den Le Blanc und Nüranen¹⁾ aus ihren Versuchen schließen, kann als ein Hinweis auf die Atomspaltung der Elementargase gelten. Inzwischen ist im hiesigen Laboratorium durch Versuche von Haber und Hodsmann ein Umstand ans Licht gekommen, welcher lehrt, daß qualitative Veränderungen des Sauerstoffes schon bei einer unerwartet niedrigen Temperatur merkbar werden. Bei diesen Versuchen hat sich nämlich gezeigt, daß die Dissoziation der Kohlensäure in der Kohlenoxydsauerstoffflamme nicht dann am höchsten gefunden wird, wenn man das stöchiometrische Gemisch der beiden Gase zur Flammenbildung benutzt, sondern wenn man einen Kohlenoxyd-überschuß anwendet. Ob hier Ozonbildung, Atomspaltung oder elektrische Dissoziation des Sauerstoffes die Ursache der Erscheinung bildet, läßt sich noch nicht sagen, aber in jedem Falle muß man schließen, daß unter Wärmeabsorption Sauerstoff-Formen in der Gasmasse auftreten, welche wir nicht auf gewöhnliche Temperatur durch Abschreckung herabzubringen vermögen. Die Temperatur der Kohlenoxydknallgasflamme läßt sich danach schätzen, daß ein Iridiumblech von 0,02 mm Dicke und 2 mm Breite in ihr beginnende Schmelzung zeigt. Wir können also nur einige hundert Grad über dem Iridiumschmelzpunkt von 2300°C. uns befinden. Auch läßt sich experimentell zeigen, daß in dieser Flamme die Stickoxydbildung aus den Elementen noch meßbar langsam erfolgt. Wir sind also jedenfalls noch unter 3000°C. Diese Beobachtungen lassen die rechnerische Extrapolation des thermischen Gleichgewichts von N_2 , O_2 und NO auf Temperaturen über 3000°C. bedenklich erscheinen, weil wir über die am Gleichgewicht teilnehmenden Sauerstoffformen und die mit ihrem Uebergang in molekularen Sauerstoff verknüpften Wärmen nicht Bescheid wissen. Wir glauben deshalb nicht, daß sich über das thermische Stickoxydgleichgewicht im ungekühlten Hochspannungsbogen, wie er, von unserer Arbeitsweise abgesehen, allgemein benutzt worden ist, eine glaubhafte Angabe machen läßt. Bei Luftflammen insbesondere sind die Stickoxydgehalte, die man gewinnt, wie wir schon früher betont haben, Ergebnis thermischer Nachwirkungen. Für unseren gekühlten Hochspannungsbogen aber hat die thermische Rechnung auf Grund der

1) Wenn wir neben diesem zweigliedrigen Ausdruck den praktisch damit identischen zweigliedrigen Ausdruck benutzt haben, welchen Haber in seiner „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ angibt, so geschah dies lediglich, weil der Nernstsche Ausdruck in der Wiedergabe in der Z. f. Elektroch. durch einen Druckfehler entstellt war. Das Verdienst, das thermische Stickoxydgleichgewicht erforscht und zuerst durch einen zweigliedrigen Ausdruck in brauchbarer Form als Temperaturfunktion dargestellt zu haben, gebührt ausschließlich Herrn Nernst (vergl. Göttinger Nachrichten 1904, 261).

2) Z. f. Elektroch. 9, 891 u. 892 (1903). Vergl. Fischer und Braehmer, Berl. Ber. 39, I, 966 (1906).

1) Z. f. Elektroch. 13, 297 (1907).

Nernstschen Bestimmungen die große Bedeutung, daß sie uns das Maß der elektrischen Gleichgewichtsverschiebung und damit den Vorteil erkennen läßt, den wir durch die Zurückdrängung der thermischen Einflüsse hinter die elektrischen gewinnen. Folgende Ueberlegung wird dazu dienen, diesen Zusammenhang in das rechte Licht zu setzen. Wie weiterhin experimentell gezeigt wird, läßt sich mit Sicherheit in unserem Entladungsrohr bei der Stromstärke von 120 Milliampere, bei welcher ein Platindraht von 0,01 mm Dicke noch bei weitem nicht schmilzt, ein Stickoxydgehalt von $8\frac{1}{2}\%$ unter 100 mm Druck in hälftigem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff erzeugen. Dies entspricht einer Konstante K_e von 0,186. Auf der anderen Seite entnimmt man der in unserer ersten Arbeit mitgeteilten Tabelle, daß die Konstante des thermischen Gleichgewichtes K_t erst für die den Platinschmelzpunkt erheblich übersteigende Temperatur von 1930°C . den Wert 0,025 erreicht, der 7,5 mal kleiner ist. Das Verhältnis K_e/K_t ist also unter diesen Versuchsbedingungen größer als 7,5. Steigern wir die Stromstärke und damit die Temperatur, so wächst zwar der Stickoxydgehalt, der erreicht wird. Das Verhältnis K_e/K_t aber nähert sich dem Werte 1, den es notwendig erreicht, sobald wir in das Gebiet äußerst großer thermischer Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds gelangen. Wir finden mit den stärksten von uns benutzten Entladungen $14\frac{1}{2}\%$ NO bei hälftigem Gemisch der Elementargase, entsprechend einem Werte $K_e = 0,34$. Nehmen wir für die Temperatur der Entladungsbahn den Höchstwert niedrig, nämlich mit 2600°C . an, so beträgt die Konstante des thermischen Gleichgewichtes $K_t = 0,077$, und das Verhältnis K_e/K_t ist nur noch 4,4. Der wirkliche Wert dürfte noch kleiner sein. Der vorstehend erklärte Zusammenhang zwischen Stromstärke und Stickoxydkonzentration tritt in unserer früheren Mitteilung nicht in allen Fällen so deutlich in die Erscheinung. Der Grund ist darin zu sehen, daß sich bei unserer früheren Versuchsweise bei den Drucken in der Nähe von 100 mm die Bogen Spannung mit fallender Stromstärke oft sehr stark erhöhte, wie aus unseren Versuchszahlen zu entnehmen ist. Die geschicktere Anordnung, die wir im Fortgang der hier beschriebenen Versuche gewählt haben, bestand darin, daß wir an Stelle des Ohmschen Widerstandes im Primärkreise des Wechselstromtransformators eine große Drosselspule mit regulierbarem Luftspalt verwendeten. Dadurch wurde nicht nur die Benutzung jedes Ballastwiderstandes im sekundären Stromkreis entbehrlich, sondern es wurde auch ein viel ruhigeres Brennen des Bogens bei relativ niedrigerer Spannung erreicht.

Nachdem wir früher Nernststifte als Elektrodenenden besonders zweckmäßig gefunden hatten, aber Schwierigkeiten bei deren Befestigung an den von uns beschriebenen, teilweise gekühlten eisernen Zuführungen begegnet waren, die sich in Spannungsschwankungen aussprachen, gelang es jetzt mit Nernststiften als Elektrodenenden durch eine andere Befestigung derselben ruhige und mit gleichförmiger Spannung brennende Bogen zu erhalten. Während wir früher auf die eiserne Stromzuführung einen Platindraht als Verlängerung auflöteten, auf diesen den hohlen Nernststift aufkitteten und ihn mit Kaolin an der Basis festkitteten — ein Verfahren, das häufig ein Abbröckeln und Springen der Nernststifte infolge der thermischen Wirkungen zur Folge hatte —, bohrten wir jetzt den Kopf der eisernen Zuführung zu einem Röhrchen aus und kitteten nunmehr einen Nernststift mit Glas in diese Ausbohrung. Es wurden Nernststifte aus etwas weicherer Masse als früher gewählt.

Das Stickoxyd wurde aus Kupfer und mäßig konzentrierter Salpetersäure dargestellt und über destilliertem Wasser aufgefangen. Das Gas enthielt neben rund 92% Stickoxyd Stickstoff und etwas Stickoxydul. Es konnte also mit genügender Annäherung als hervorgegangen aus der stöchiometrischen Vereinigung gleicher Volumina Sauerstoff und Stickstoff betrachtet werden, so daß die Stickoxydkonzentration, welche beim Durchleiten desselben durch unser Versuchsrohr übrig blieb, unmittelbar mit derjenigen vergleichbar war, die beim Durchleiten eines Gemisches gleicher Raumteile Stickstoff und Sauerstoff entstand. Ein solches Gemisch annähernd gleicher Raumteile der beiden Elementargase haben wir bei dieser Gelegenheit nochmals zu Vergleichsversuchen verwendet. Auch wurden die früheren Versuche mit Luft wiederholt. Die Ausführungsweise der Versuche war dieselbe, die wir in unserer ersten Mitteilung beschrieben haben¹⁾. Die Dauer jedes Versuches wurde so bemessen, daß durch die Pipette mehr als das Zehnfache ihres Gasinhaltes strömen mußte; die Zusammensetzung der Gasprobe entsprach so

1) Hinsichtlich der analytischen Methodik ist eine kleine Undeutlichkeit zu verbessern. Wir haben bei der Beschreibung unserer analytischen Blindversuche (S. 733, rechte Spalte) von der Ammoniakmenge gesprochen, die „aus dem gleichen Quantum der zuvor verwendeten Kalilauge für sich entstand“. Hier ist nicht gemeint, daß die Kalilauge ammoniakhaltig war, sondern es handelt sich um die Einwirkung des gleichen Quantum Kalilauge auf das gleiche Quantum Devardascher Legierung. Dabei ist letztere (Nitridgehalt) und nicht die Kalilauge die Quelle der im Blindversuche auftretenden geringen Ammoniakmenge, wie wir jetzt noch eigens dadurch festgestellt haben, daß wir die frühere Zahl mit derselben Legierung und verschiedenen Kalilaugen wiederfanden, ohne die Legierung aber mit Kalilauge allein kein NH_3 gewannen.

jedenfalls recht genau der des aus dem Lichtbogen austretenden Gases (abgesehen natürlich von der inzwischen erfolgten Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffdioxid).

Wir geben zunächst sieben Versuche an, bei denen die Regulierung des Stromes nicht durch die Drosselspule, sondern noch, wie früher, durch einen Kurbelrheostat im Primärkreise geschah. Diese Versuche wurden alle mit Stickoxyd ausgeführt. Sie sind in der Tabelle 1 vereinigt.

Tabelle 1.
Versuche mit Stickoxyd.

Numer	Gasgeschwindigkeit in Liter/Stunde (unreduziert)	Druck am Bogen (mm Hg)	Strom in Milliampere	Volt am Bogen	Reduziertes Volum der Pipette in Kubikzentimeter	Kubikzentimeter $\frac{0,054 \text{ n. Ba}(\text{OH})_2}{\text{Ba}(\text{OH})_2}$	Prozent NO
1	0,7	87	200	6600	55,0	6,89	15,2
2	0,7	87	180	6700	50,7	5,98	14,3
3	0,7	87	210	5700	45,5	5,63	15,0
4	0,7	85	220	5700	53,8	6,61	14,9
5	0,7	87	370	3900	47,6	5,70	14,5
6	0,7	85	340	4000	56,4	6,92	14,9
7	0,7	85	355	2400	57,2	6,82	14,5

Die Zahlen für die Stickoxydkonzentration liegen denen, die wir früher, ausgehend von annähernd hälftigem Gemisch erhalten und mitgeteilt haben, sehr nahe. Der wesentliche Vorteil, den der Ersatz der Widerstände durch die Drosselspule brachte, spricht sich, wie man beim Vergleich der mit der Drosselspule ausgeführten Versuche der Tabelle 2 erkennt, nicht in den Konzentrationen, wohl aber sehr deutlich in den am Bogen herrschenden Spannungen aus.

Tabelle 2.

Numer	Gasgeschwindigkeit in Liter/Stunde (unreduziert)	Druck am Bogen (mm Hg)	Strom in Milliampere	Volt am Bogen	Reduziertes Volum der Pipette in Kubikzentimeter	Kubikzentimeter $\frac{0,054 \text{ n. Ba}(\text{OH})_2}{\text{Ba}(\text{OH})_2}$	Prozent NO
Versuche mit Luft.							
8	0,7	105	330	1800	71,9	6,24	10,5
9	0,7	111	320	1900	74,5	5,8	9,4
10	4,6	105	330	1800	67,1	5,31	9,6
11	4,6	105	340	1700	57,8	4,65	9,8
12	4,6	105	340	1700	55,2	4,39	9,7
13	4,6	105	340	1700	69,9	5,48	9,5
14	4,6	103	330	1700	67,2	5,31	9,6
15	4,6	103	330	1700	68,9	5,5	9,7
Annähernd hälftiges Gemisch: 47,5 % O_2 , 52,5 % N_2 .							
16	4,3	104	340	1850	72,1	8,61	14,5
17	4,3	104	340	1850	70,9	8,69	14,9
18	4,3	102	340	1850	68,8	8,4	14,8
19	4,3	102	335	1850	66,2	7,91	14,5
20	4,3	102	330	1850	54,7	6,6	14,6
Versuche mit Stickoxyd.							
21	4,3	104	340	1800	71,7	8,70	14,7
22	4,3	103	340	1800	69,5	8,49	14,8
23	4,3	102	340	1760	68,2	8,21	14,6

Die Versuche der Tabelle 2 sind übereinstimmend mit relativ großer Stromstärke ausgeführt. Die Versuche 8 bis 15 bestätigen die in unserer älteren Arbeit mitgeteilten (Tabelle 4 derselben), die unter gleichen Bedingungen ausgeführt sind. Ebenso bestätigen die Versuche 16 bis 20 die in Tabelle 7 der älteren Arbeit angegebenen Zahlen. Schließlich lehren die Versuche 21 bis 23 in Verbindung mit den Versuchen 1 bis 7, daß sich dieselben Werte von der Gegenseite einstellen.

Versuche mit niedriger Stromstärke, die von beiden Seiten ausgeführt, zu demselben Gleichgewichte führten, sind in der Tabelle 3 vereinigt. Der Vergleich der Zahlen der Tabellen 2 und 3 macht den früher besprochenen Einfluß der Stromdichte bzw. der elektrischen Energie auf das Gleichgewicht mit einem Blicke deutlich. Bei den Versuchen der Tabelle 1, bei denen außerordentlich hohe Spannungen zur Wirkung kamen, blieb offenbar auch bei kleinem Strom die hineingeschickte Energie zu groß, als daß der Prozentgehalt an Stickoxyd unter den Maximalwert von $14\frac{1}{2}\%$ gesunken wäre.

Tabelle 3.

Numer	Gasgeschwindigkeit in Liter/Stunde (unreduziert)	Druck am Bogen (mm Hg)	Strom in Milliampere	Spannung in Volt	Reduziertes Volum der Pipette in Kubikzentimeter	Kubikzentimeter $\frac{0,054 \text{ n. Ba}(\text{OH})_2}{\text{Ba}(\text{OH})_2}$	Prozent NO
Luft.							
24	4,6	110	100	3500	75,1	3,61	5,8
25	4,6	110	100	3250	72,8	3,51	5,8
26	4,6	108	102	3150	71,9	3,64	6,1
27	4,6	110	95	3600	69,7	3,40	5,9
28	4,6	108	99	3500	59,0	2,82	5,8
29	4,6	110	99	3350	57,6	2,82	5,9
Hälftiges Gemisch.							
30	4,8	98	116	3000	63,9	4,60	8,7
31	4,8	98	118	2900	64,5	4,73	8,9
32	4,8	97	119	2850	60,2	4,46	9,0
33	4,6	105	95	3250	67,2	4,64	8,4
34	4,6	105	97	3250	55,6	3,83	8,4
35	4,6	105	100	3250	70,5	4,90	8,4
36	4,6	105	100	3250	69,8	4,75	8,2
37	0,3	92	117	3000	50,0	3,40	8,2
38	0,3	96	117	2950	50,3	3,41	8,2
39	0,3	96	116	3000	65,3	4,48	8,3
Stickoxyd.							
40	0,5	104	100	3350	56,6	4,25	9,1
41	0,5	107	95	3600	57,0	4,26	9,1
42	0,3	97	119	2700	66,0	4,65	8,5
43	0,3	98	119	2700	65,5	4,53	8,4
44	0,3	97	120	2650	64,1	4,59	8,7
45	0,3	97	113	3300	61,9	4,23	8,3

Die Tabelle 4 vereinigt Versuche mit rund 120, 200 und 350 Milliampere, bei welchen die Durchtrittsgeschwindigkeit des in allen Fällen benutzten Stickoxyds durch das Entladungsrohr größer gewählt war. Um das der Stromstärke von 200 Milliampere entsprechende elektrische Gleichgewicht festzustellen, sind vier Versuche

mit dieser Stromstärke bei sehr kleiner Strömungsgeschwindigkeit ausgeführt worden. Ihr Ergebnis stimmt, wie man leicht sieht, mit dem der älteren Versuche unserer ersten Mitteilung (Tabelle 7 derselben), die unter vergleichbaren Bedingungen mit hälftigem Stickstoff-Sauerstoffgemisch ausgeführt sind, mit genügender Annäherung überein. Vergleicht man die in der Tabelle 4 mitgeteilten Zahlen mit denen der Tabellen 3 und 2, so sieht man, daß der Stickoxydgehalt, welcher über den Gleichgewichtswert hinaus unzersetzt bleibt, bei diesen Versuchen folgende Beträge hat:

Bei 120 Milliampere	9	0/0,
" 200	"	3,5 0/0,
" 350	"	1 0/0.

Tabelle 4.

Numer	Gasgeschwindigkeit in Liter/Stunde (unreduziert)	Druck am Bogen (mm Hg)	Strom in Milliampere	Spannung in Volt	Reduziertes Volumen der Pipette in Kubikzentimeter	Kubikzentimeter 0,054 n. Ba(OH) ₂	Prozent NO
46	5,0	100	119	2450	53,5	7,63	17,3
47	5,0	99	120	2400	50,7	7,40	17,7
48	5,0	98	125	2450	65,4	9,60	17,8
49	11	107	200	2160	53,2	6,84	15,6
50	11	105	200	2160	55,0	7,25	16,0
51	11	105	200	2160	68,0	14,29	15,7
52	11	103	200	2160	64,9	13,67	15,75
53	10,5	111	350	1900	72,3	9,10	15,2
54	10,5	105	355	1850	67,7	8,60	15,4
55	10,5	106	355	1850	52,75	6,73	15,4
56	10,5	109	350	1900	57,3	7,38	15,6
57	0,59	93	210	2160	60,4	9,12	11,1
58	0,59	97	205	2170	61,9	9,69	11,7
59	0,59	101	200	2250	66,2	10,60	12,0
60	0,59	98	200	2160	50,5	8,26	12,2

Hält man an der von uns bestrittenen Auffassungsweise fest, nach welcher die hohen, von beiden Seiten erreichten Stickoxydgehalte dem thermischen Gleichgewichte einer extrem hohen Temperatur entsprechen, so muß man eben dieser extremen Temperatur zuliebe annehmen, daß alles Stickoxyd, welches die Entladungsbahn passiert, momentan bis zur Gleichgewichtskonzentration zerfällt. Die Versuchsdaten der Tabelle 4 verlangen dann die Deutung, daß ein gewisser Bruchteil des Stickoxydes durch das Rohr schlüpft, ohne von der Wirkung der Entladung getroffen zu werden. Ein Durchschlüpfen des Gases wäre zunächst dann möglich, wenn die Gasgeschwindigkeit den Wert überschritte, bei welchem auf jede Rohrfüllung noch mindestens eine volle Halbperiode des Wechselstromes entfällt. Von dieser Grenze bleiben jedoch die in der Tabelle 4 mitgeteilten Versuche auch bei ungünstigster Berechnungsweise noch weit ab. Bei einer Geschwindigkeit von 11 Liter/Stunden (unreduziert) und bei 100 Wechseln pro Sekunde,

wie sie bei unseren Versuchen stattfanden, haben wir 0,03 ccm (unreduziert)/Halbperioden. Das Volumen unseres Entladungsrohres zwischen der Gaszu- und -Abführung betrug, wie man aus den in unserer Abbildung angegebenen Maßen leicht ableitet, 1,17 ccm, also das 39fache. Nehmen wir an, daß bei der Maximaltemperatur der einzelnen Halbperiode jedesmal die Gasmasse im Rohr auf den 15. Teil sinkt, so bleiben noch immer mindestens 2 1/2 Halbperioden, welche der Ueberschuß an Stickoxyd überdauert hat.

Eine andere Möglichkeit des Durchschlüpfens unzersetzten Stickoxyds bestände in einer Gleitung desselben längs der durch die Wirkung des umgebenden Wassers kalt gehaltenen Wandung. Aber diese Erklärung leuchtet besonders bei den Versuchen 46 bis 48 der Tabelle 4 sehr wenig ein. Denn bei diesen Versuchen müßten 10 0/0 des ursprünglichen Gases unverändert längs der Wandung hindurchgeschlüpft sein, um das Ergebnis mit Hilfe dieser Vorstellung zu erklären. Nun muß man sich gegenwärtig halten, daß der Inhalt des Entladungsrohres einer doppelten Bewegung unterworfen ist. Einerseits befindet sich die ganze Gasmasse in vorwärtsströmender Bewegung, anderseits wird während jeder Halbperiode die Hauptmasse des Gases durch die große Temperaturänderung nach vorwärts und rückwärts aus dem Rohre ausgestoßen und danach wieder zurückgezogen. Berücksichtigen wir, was bei der früheren, absichtlich möglichst ungünstig geführten Rechnung nicht beachtet wurde, daß die Gase mit gewöhnlicher Temperatur ein- und austreten, so entfallen bei der in den Versuchen 46 bis 48 innegehaltenen Gasgeschwindigkeit 14 cmm auf eine Halbperiode des Stromes, während der Reaktionsraum, wie erwähnt, 1,17 ccm, also das Achtzigfache beträgt. Es findet also 80 mal ein Ausstoßen und Wiedereinsaugen der Hauptmasse des Rohrinhaltes statt, ehe derselbe vom Eintritt der Entladungsbahn endgültig zum Austritt derselben gelangt ist. Die Heftigkeit dieser Bewegung haben wir an einer früheren Stelle dieser Notiz anmerkungsweise erläutert. Hierzu kommt, daß das Gas längs der Wände, wo es kalt bleibt, nach den Gesetzen der Strömung in Röhren sich viel langsamer bewegt, als der durch die Mitte — also im vorliegenden Falle durch die Entladungsbahn — strömende Anteil. In Erwägung dieser Verhältnisse wird man nicht annehmen dürfen, daß ein nennenswerter Prozentsatz der Gasmasse längs der Wände durch das Rohr zu schlüpfen vermag, ohne in den Wirkungsbereich der Entladung zu gelangen. Dagegen lassen sich die Ergebnisse der in Tabelle 4 vereinigten Versuche durch die Annahme tragen thermischen Stickoxydzerfalles in der Entladungsbahn ungezwungen deuten. Dieser

Schluß bestätigt die Vorstellung, welche wir aus dem Verhalten der Platindrähte in der Entladungsbahn über die dort herrschende Temperatur abgeleitet haben, und stützt die Vorstellung vom elektrischen Charakter des Gleichgewichtes, welches, wie wir im Eingang dieser Arbeit ausgeführt haben, nur im Gebiete trägen thermischen Stickoxydzerfalls vom thermischen verschieden gelegen sein kann.

Als mehr beiläufiges Ergebnis ist aus den Versuchen 46 bis 48 herzuleiten, daß der Durchgang der Entladung durch das stickoxydreichere Gas relativ kleinere Spannungen erfordert.

Als wesentlichstes Ergebnis dieser Arbeit ist der Nachweis zu bezeichnen,

daß wir die ungewöhnlich hohen Stickoxydgehalte von nahezu 10% bei Luft und 14½% bei hälftigem Gemisch von beiden Seiten, und zwar bei Temperaturen der Entladungsbahn erhalten, die höchstens Hunderte, aber keinesfalls Tausende von Graden über dem Platinschmelzpunkt liegen und einem Temperaturgebiet angehören, in welchem der Stickoxydzerfall noch relativ langsam geschieht. Der elektrische Charakter der von uns beobachteten Stickoxydgleichgewichte im gekühlten Hochspannungsbogen unter starkem Minderdruck dürfte damit bewiesen sein.

(Eingegangen: 27. August.)

ÜBER DIE ZERSTÄUBUNG DER KATHODEN IN VERDÜNNTEN GASEN.

Von B. Walter.

F. Fischer und O. Hähnel¹⁾ ziehen im Gegensatz zu V. Kohlschütter und seinen Mitarbeitern²⁾ aus ihren Versuchen den Schluß, daß für die Zerstäubung der Kathode einer Vakuumröhre das Gas in der letzteren, wenn es nicht beständige Verbindungen mit dem Elektrodenmaterial (z. B. Oxyde oder Nitride) bilde, vollkommen gleichgültig sei. Im besonderen haben sie die Zerstäubung in Wasserstoff und in Argon miteinander verglichen, indem zwei übereinstimmende, mit den beiden Gasen unter gleichem Druck gefüllte Röhren hintereinander in denselben Stromkreis geschaltet wurden, und dabei für sämtliche elf von ihnen untersuchten Metalle fast genau die gleiche Zerstäubung gefunden. Die Beobachter glauben daher, die Auffassung Kohlschütters, daß dieser Vorgang auch bei den Edelgasen durch eine chemische Verbindung derselben mit dem Elektrodenmetall bedingt werde, nicht annehmen zu können.

Der letztere hat nun demgegenüber zwar schon betont, daß nach seiner Auffassung die zerstäubte Metallmenge nicht, wie die genannten Beobachter es getan haben, in Beziehung zu

der durch die Röhre gehenden Elektrizitätsmenge, sondern zu der von der Kathode derselben verbrauchten elektrischen Energie, d. h. also zu dem Produkt aus Elektrizitätsmenge und Kathodenfall, zu setzen sei. Er hätte aber meines Erachtens noch weiter hinzufügen können, daß bei der Schaltung von Fischer und Hähnel zwar die Elektrizitätsmengen in den beiden hintereinander geschalteten Röhren die gleichen, der Kathodenfall aber in der Argonröhre stets kleiner ist als in der Wasserstoffröhre, wie ja auch die Beobachter selbst schon daraus geschlossen haben, daß die letztere Röhre beim Stromdurchgang stets wärmer wurde als die erstere. Bei gleicher verbrauchter elektrischer Energie ergibt sich demnach auch aus den Versuchen von Fischer und Hähnel für Argon eine größere Zerstäubung als für Wasserstoff, wie die Kohlschütter'sche Theorie es verlangt. Immerhin ist aber eine genauere Bestätigung der letzteren natürlich erst dann zu erwarten, wenn die Versuche mit einer Stromquelle durchgeführt werden, bei der sich Strom und Spannungsabfall beide genau messen lassen, Versuche, die ja auch von dem Begründer der Theorie demnächst in Angriff genommen werden sollen.

Hamburg, September 1908.

Physikalisches Staatslaboratorium.

1) Z. f. Elektroch. 14, 366 u. 433 (1908).

2) Z. f. Elektroch. 12, 365 u. 869 (1906); 14, 221 u. 437 (1908).

ELEKTRISCHER OFEN.

Von Dipl.-Ing. H. Hanemann, Charlottenburg¹⁾.

Die durch den elektrischen Strom mit gekörnter Kohle als Widerstandsmasse geheizten

Oefen dürfen nur so weit erhitzt werden, als es die Feuerfestigkeit der Materialien zuläßt, aus denen der Heizraum gebildet ist. Sieht man von dieser praktischen Begrenzung ab, so ist die Möglichkeit der Temperatursteigerung bedingt

1) Mitteilung aus dem eisenhüttenmännischen Institut der Königl. Technischen Hochschule.