ÜBER DIE BEDEUTUNG VON GLEICHSTROM ODER WECHSELSTROM BEI ELEKTRISCHER ERHITZUNG VON LUFT ODER VON SCHMELZFLÜSSEN.

Von Dr. ing. H. Lee und Dr. ing. A. Beyer.

(Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie der Techn. Hochschule zu Dresden.)

I. Erhitzung von Luft mit Gleichstrom oder Wechselstrom.

Versuche von F. Foerster¹⁾ haben die zuerst von Berthelot²⁾ geäußerte, später besonders von Muthmann und Hofer³⁾ wieder betonte Ansicht bestätigt, dass die Stickoxydbildung bei der Stickstoffverbrennung mittels elektrischer Entladungen lediglich ein thermischer Effekt ist. Die Messungen lehrten nämlich, dass unter sonst gleichen Umständen die gleiche Menge elektrischer Energie auch etwa die gleiche Menge Stickstoff oxydiert, gleichgültig, ob die Entladung in so verschiedenen Formen wie dem mit verhältnismässig grosser Stromstärke und niedriger Spannung betriebenen Gleichstromflammbogen oder dem eine hohe Spannung und sehr kleine Stromstärke verbrauchenden Wechselstromfunken vor sich geht. Vorausgesetzt ist nur, dass die Abkühlung der Verbrennungsprodukte gleich rasch sich vollzieht. Berthelot hat jene Ansicht über die Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme ausgesprochen auf Grund von Versuchen, nach denen die stille Entladung in Luft kein Stickoxyd geben sollte. Diese Versuche sind aber in neuester Zeit von Berthelot⁴⁾ selbst als unzutreffend bezeichnet worden, und Berthelot hat ebenso, wie etwa gleichzeitig auch Warburg und Leithäuser⁵⁾ dargetan, dass der Vorgang $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$ ebenso wie bekanntlich der andere endotherme Vorgang $3 O_2 \rightarrow 2 O_3$ durch stille elektrische Entladung herbeigeführt werden kann. Letztere Forscher zeigten, dass hierbei 1 Kilowattstunde günstigenfalls 3 g HNO_3 zu liefern vermag. Hierdurch war erwiesen, dass die NO-Bildung durch elektrische Entladungen bewirkt werden kann, auch ohne dass diese dabei sehr hohe Temperaturen erzeugen.

Bei Foersterns Versuchen war die Funkenentladung wohl wie jede andere Funkenentladung

von stiller Entladung begleitet. Wenn auch die hierauf entfallenden Energieanteile sicher nur klein waren, so blieb doch ein Einwand nach dieser Richtung bestehen. Wir haben deshalb auf Veranlassung von Professor Foerster diese Versuche wieder aufgenommen, und zwar in der Art, dass Gleichstrom- und Wechselstromflammen von gleichem Energieverbrauch miteinander verglichen wurden.

Für die Herstellung von elektrischen Flammen, welche dieser Anforderung entsprechen, ist nun folgendes zu berücksichtigen. Nach den Arbeiten von J. Stark¹⁾ und anderen besteht der Spannungsabfall in einem zwischen Metallelektroden brennenden Lichtbogen aus drei Summanden: dem Kathodenfall, dem Anodenfall und dem Spannungsverbrauch der vom Lichtbogen durchsetzten Luftmasse. Den ersten beiden Summanden entspricht eine starke Erhitzung der Elektrodenenden, welche bei etwas beträchtlicheren Stromstärken, wie wir sie bei den folgenden Versuchen stets benutzten, zum Abschmelzen der Elektrodenenden führt. Um einen einigermaßen ruhig brennenden Flammenbogen zwischen den Elektroden Spitzen zu erhalten, mussten wir für Kühlung sorgen. Hierfür genügte es, auf die als Elektroden dienenden starken Drähte dickere Eisenkloben aufzuschieben, aus denen nur die Spitzen der Elektroden einige Millimeter hervorragten. Diese hatten dann die zur Aufrechterhaltung des Flammenbogens erforderliche Temperatur, aber die Energiemenge, welche den Uebergangsspannungen an den Elektroden entsprach, wurde an die umgebende Luft als Wärme abgegeben, diente also nicht dazu, Luft auf die zur Stickoxydbildung erforderliche Temperatur zu bringen. Dies tat nur der dritte der eben genannten Summanden, die dem Spannungsabfall in der Luftstrecke entsprechende elektrische Energie. Diese macht gewöhnlich wohl den grössten Teil der Elektroden Spannung aus. Bei unseren Versuchen konnten wir nur die gesamte, zwischen den Elektroden verschwindende elektrische Energie messen, und es blieb uns zur Beurteilung, ob der gleiche Anteil derselben zur Lufterhitzung diente, nur als Maassstab die Grösse der auftretenden Flamme. Da diese aber, wenigstens zwischen

1) XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte Chemie, Z. f. Elektroch. **12**, 536 ff. (1906).

2) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. **12**, 446 (1877).

3) Muthmann und Hofer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 438 (1903).

4) Berthelot, Compt. rend. **142**, 1367 bis 1379.

5) Warburg und Leithäuser, Z. f. Elektroch. **12**, 538; Drudes Annalen **20**, 743 und Sitzungsbericht der Berl. Akad. **1907**, 229.

1) Drudes Annalen **12**, 673 (1903); J. Stark und L. Cassuto, Physik. Zeitschr. **1904**, 264.

den von uns hauptsächlich benutzten Eisenelektroden, in ihrer ganzen Ausdehnung hell leuchtete infolge der Verbrennung des aus den Elektroden austretenden Eisendampfes, so war eine annähernde Abschätzung der Flammengrösse nicht schwer. Aber unsere Messungen mussten deshalb nur annähernd sicher bleiben. Bei Gleichstrom brennt die elektrische Flamme dauernd zwischen den glühenden Elektrodenspitzen. Bei Wechselstrom aber erlischt sie der Zahl der Wechsel entsprechend immer, wenn die Stromstärke durch Null hindurchgeht, und muss sich ebenso oft wieder entzünden. Dies geschieht durch die an und zwischen den Elektroden vom vorangehenden Stromdurchgang etwa verbleibende hohe Temperatur (bezw. auch durch eine beim Ausbleiben dieser Art von Zündung momentan auftretende Spannungssteigerung und ihr folgende Glimmentladung). Je geringer die an den Elektroden eintretenden Spannungsabfälle sind, und je besser diese eine gesteigerte Temperatur behalten, je leichter also der Lichtbogen zwischen ihnen entsteht, um so leichter wird, trotz solcher Unterschiede in der Aufrechterhaltung zwischen Gleich- und Wechselstrombogen, Gleichheit der Flamme bei gleicher äusserer Energiezufuhr erreichbar. Zwischen den verschiedenen Metallen bestehen in Hinsicht auf Kathoden- und Anodenfall im Lichtbogen beträchtliche Unterschiede¹⁾. Das verschiedenartige Verhalten von Eisen- und Platinelektroden, das die folgenden Versuche zeigen werden, wird hierdurch begründet.

Die Versuche wurden in einem oben konisch zulaufenden, unten abgerundeten Glasgefässe von 1 Liter Inhalt, das von unten nach oben von Luft durchströmt wurde, ausgeführt. An der weitesten Stelle befanden sich zwei gegenüberliegende Oeffnungen zur Einführung der Elektroden. Diese wurden durch Hartgummi-stopfen und starke Gummischlauchstücke luftdicht an die Tuben angeschlossen und bestanden aus Messingstäben, die in den Stopfen luftdicht beweglich waren und vorn die Elektroden eingeschraubt enthielten. Diese waren bei den meisten Versuchen 2 mm dicke, 4 cm lange Eisenstäbe, bei anderen Versuchen auch starke Platindrähte oder Nernststifte. Etwa $\frac{1}{4}$ cm vom Ende entfernt sassen auf den Elektroden der ersten beiden Arten zur Kühlung die schon erwähnten, verschiebbaren, cylindrischen, vorn schwach konisch zulaufenden Eisenkloben von 2 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser.

Als Gleichstromquelle dienten mehrere hintereinander geschaltete Akkumulatorenbatterien von zusammen 156 Volt Spannung. Im Stromkreise befanden sich ein Glühlampenwiderstand,

der Lichtbogen, ein Ampèremeter und ein Ausschalter. Am Lichtbogen selbst lagen noch im Nebenschlusse ein Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske zur genauen Ablesung und ein gewöhnliches Voltmeter zur groben Einstellung, beide von sehr hohem Eigenwiderstande.

Als Wechselstromquelle diente die städtische Leitung von 110 Volt und 50 Wechseln in der Sekunde. Durch einen geeigneten Transformator wurde die Spannung auf die erforderlichen höheren Beträge gebracht. Im Primärstromkreise befand sich der Transformator (1:20), eine regulierbare Drosselspule der Firma Koch & Sterzel und ein Ampèremeter, im Sekundärstromkreise der Lichtbogen, ein Ampèremeter und ein Präzisionswattmeter von Hartmann & Braun mit hohem Vorschaltwiderstand. Im Nebenschluss zum Lichtbogen konnte vorübergehend ein Voltmeter eingeschaltet werden.

Die Flamme wurde erzeugt durch Kurzschliessen und darauf folgendes Auseinanderziehen der Elektroden.

Die Luft wurde mittels eines 15 Liter fassenden Aspirators, der die hindurchgehende Luftmenge zu messen gestattete, durch den Apparat gesaugt. Sie wurde mit mehreren grossen Chlorcalciumröhren vorgetrocknet und ihre Geschwindigkeit auf etwa 7 Liter in 15 Minuten bemessen. Bei dieser Geschwindigkeit durfte der Luftstrom, um den Bogen nicht auszublasen, nicht unmittelbar die Elektroden treffen. Dies wurde erreicht, dadurch, dass die Elektroden ein wenig seitlich über der Eintrittsstelle der Luft angebracht wurden.

Die aus dem Reaktionsraum kommenden Gase wurden durch zwei Wislicenus'sche Waschflaschen geleitet, von denen die erste bei einer Versuchsreihe 40 ccm destilliertes Wasser, bei einer anderen 100 ccm $\frac{1}{5}$ n. Natronlauge, die zweite stets 25 ccm einer Lösung von 1 bis 1,5 g Natriumsuperoxyd in 100 ccm enthielt, von welcher eine andere Portion auf das neutralisierbare Natron vorher untersucht war. Dies geschah, nachdem durch kurzes Aufkochen das Natriumsuperoxyd in Natriumhydrat verwandelt war. Die Ergebnisse sind in Gramm HNO_3 ausgedrückt, wie sie bei der Titration des Inhaltes der Vorlagen gefunden wurden.

a) Versuche mit Eisenelektroden.

Vorversuche ergaben, dass mit unserer Anordnung bei etwa 110 Watt annähernd gleiche Flammengrösse bei Gleich- und Wechselstrom und zugleich befriedigende Konstanz der Flamme für etwa 15 Minuten zu erreichen war.

Bei Gleichstrom war es nicht schwer, durch Regulieren der Elektrodenentfernung, die etwa 1 cm betrug, bei einer Spannung von 60 Volt eine ziemlich ruhig brennende Flamme zu er-

¹⁾ J. Stark, a. a. O., S. 699; auch Grau und F. Russ, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 115 (1906).

zielen. Bei Wechselstrom hingegen musste man, um dies zu erreichen, anfangs nur etwa 90 bis 100 Watt anwenden und dann erst nach Verlauf von 1 bis 2 Minuten, nachdem die umgebende Luft erwärmt war, auf die für 110 bis 115 Watt erforderliche Elektrodenentfernung von etwa 1 cm hinaufgehen. Während die Flamme zwischen Eisenelektroden brannte, verdampften die hellrot glühenden Spitzen der Elektroden zum Teil, zum Teil schmolzen sie zusammen. Das aus dem Eisendampf entstehende Eisenoxyd schlug sich an den Gefässwänden als ein dünner Beschlag nieder, wurde aber zum kleinen Teil auch als sehr feiner Staub vom Luftstrom bis in den Aspirator mitgerissen.

Ein vollkommen ruhiges Brennen der Flamme konnte in keinem von beiden Fällen erzielt werden. Die Messinstrumente blieben daher nicht völlig in Ruhe. Deshalb wurden alle Minuten, erforderlichenfalls noch öfter die Instrumente abgelesen und das Mittel aus allen Beobachtungen genommen. Zur Sicherheit wurden die Versuche stets wiederholt.

Versuchsreihe 1.

Die erste Waschflasche enthielt 40 ccm Wasser, jeder Versuch dauerte 15 Minuten.

a) Gleichstromflammenbogen.

Versuch Nr.	Luft Liter	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Mittlere Watt	Ausbeute an HNO_3 Gramm	Ausbeute an HNO_3 in Gramm, berechnet auf 100 Watt
1	7 $\frac{1}{4}$	55,7	1,91	106,0	0,330	0,311
2	8	66,0	2,04	134,0	0,346	0,259?
3	6 $\frac{1}{2}$	62,0	1,78	111,4	0,331	0,297
4	7	61,7	1,80	110,8	0,336	0,303

Mittel aus Versuch 1, 3, 4 0,304

b) Wechselstromflammenbogen.

Zur Erhaltung des Flammenbogens waren 150 Volt erforderlich, die durch Drosselung der Primärspannung erzielt wurden.

Versuch Nr.	Luft Liter	Mittlere Sekundärspannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp. prim. sek.	Mittlere Watt	Ausbeute an HNO_3 Gramm	Ausbeute an HNO_3 in Gramm, berechnet auf 100 Watt
5	7 $\frac{1}{4}$	150	29 1,6	107,8 ¹⁾	0,306	0,284
6	7 $\frac{1}{4}$	150	29 1,6	108 ¹⁾	0,297	0,275
7	7 $\frac{1}{4}$	160	29,5 1,6	105 ¹⁾	0,304	0,285

Mittel 0,281

Versuchsreihe 2.

Die erste Waschflasche enthielt 100 ccm $\frac{1}{5}$ n. NaOH; jeder Versuch dauerte 15 Minuten.

1) Der wirkliche Wattverbrauch ist hier nur der Bruchteil 0,47 bis 0,41 des Voltamperebetrages, während gewöhnlich bei Versuchen im kleinen dieser Nutzungsgrad ($\cos \varphi$) etwa 0,6, bei den Birkenlandschen Oefen sogar 0,75 beträgt. Bei dem späteren Versuch Nr. 18 mit Elektroden aus Leitern zweiter Klasse ist $\cos \varphi$ auch hier 0,7.

a) Gleichstromflammenbogen.

Versuch Nr.	Luft Liter	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Mittlere Watt	Ausbeute an HNO_3 Gramm	Ausbeute an HNO_3 in Gramm, berechnet auf 100 Watt
8	7 $\frac{1}{8}$	62,0	1,78	110,3	0,353	0,320
9	7 $\frac{1}{8}$	60,7	1,81	109,9	0,358	0,326

Mittel 0,323

b) Wechselstromflammenbogen.

Versuch Nr.	Luft Liter	Mittlere Sekundärspannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp. prim. sek.	Mittlere Watt	Ausbeute an HNO_3 Gramm	Ausbeute an HNO_3 in Gramm, berechnet auf 100 Watt
10	6 $\frac{3}{4}$	150	29 1,6	105,6	0,366	0,347
11	7 $\frac{1}{4}$	150	28,5 1,55	110,0	0,367	0,334
12	7 $\frac{1}{4}$	140	28,5 1,6	105,8	0,364	0,344

Mittel 0,342

Diese Versuche lehren zunächst, verglichen mit denen von F. Foerster, dass bei sonst fast gleichen Bedingungen infolge wesentlich grösserer Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft und dadurch erzielter schnellerer Abkühlung der Gase auch die Stickoxydausbeute grösser ist.

Ferner lehren sie, dass in der Ausbeute an HNO_3 , bezogen auf 100 Watt, zwischen Gleich- und Wechselstrom kaum ein erheblicher Unterschied besteht, da in der Versuchsreihe 1 das Ergebnis zu Gunsten des Wechselstromes, in der Versuchsreihe 2 aber etwas zu Gunsten des Gleichstromes liegt.

Es sei hier noch ein Gleichstromversuch von 15 Minuten Dauer erwähnt, bei dem die Stromstärke 4,3 Amp., die Spannung 37 Volt und die Energie im Durchschnitt 160 Watt betrug, der aber nur die verhältnismässig schlechte Ausbeute von 0,270 g HNO_3 , also 0,169 g HNO_3 auf 100 Watt lieferte, und zwar, weil zwischen den Elektroden kaum eine Flamme, sondern nur eine kurze glühende Luftstrecke vorhanden war.

Um nun hiernach zu untersuchen, ob die oben angegebenen Gleichstromversuche nicht etwa Zufallswerte waren, wurde noch mit höherer Spannung und geringerer Stromstärke als dort gearbeitet. Hierzu war aber ein Vorheizen mit der kleineren Spannung nötig, und deshalb wurde zu längerer Versuchsdauer übergegangen.

Versuchsreihe 3.

Die erste Waschflasche enthielt 100 ccm $\frac{1}{5}$ n. NaOH; jeder Versuch dauerte 30 Minuten.

Gleichstromflammenbogen.

Versuch Nr.	Luft Liter	Mittlere Spannung Volt	Mittlere Stromstärke Amp.	Mittlere Watt	Ausbeute an HNO_3 Gramm	Ausbeute an HNO_3 in Gramm, berechnet auf 100 Watt
13	14 $\frac{1}{4}$	61,7	1,79	110,3	0,644	0,584
14	14	61,6	1,79	110,2	0,638	0,579
15	13 $\frac{3}{4}$	{ 59,7 70,5	{ 1,84 1,64	{ 109,6 115,3	0,663	0,577

97*

Bei Versuch 15 wurde erst 7 Minuten mit 59,7 Volt und dann 23 Minuten mit 70,5 Volt Spannung gearbeitet.

Es zeigt sich also kein Unterschied, auch wenn man in dem Produkte Spannung $\times$ Stromstärke die Faktoren variiert, sofern nur immer die gleiche Flamme erhalten wird. Auffallend ist, dass die Ausbeuten mit der Dauer der Versuche im Vergleich zu den 15 Minuten-Versuchen kleiner werden, was wohl damit zusammenhängen mag, dass auch die Flamme mit der Zeit kleiner wurde. Noch stärker trat dieses, offenbar auf den an den Kloben oberhalb der Elektroden sich absetzenden lockeren Eisenoxydbeschlägen beruhende Herabgehen der Flammengrösse bei Wechselstrom ein; Vergleichsversuche von 30 Minuten Dauer zu unternehmen, war deshalb hier nicht möglich.

Es wurden nun noch Versuche mit nicht verbrennenden Elektroden, Platin- und Nernststiften unternommen.

b) Versuche mit Platinelektroden.

In die Messingelektroden wurden vorn an Stelle der Eisenstifte zwei Platinstifte von 4 cm Länge und etwa 2,5 mm Dicke eingeschraubt und mit den Eisenkloben versehen. Ohne Kloben zu arbeiten, war nicht möglich, da sonst das Platin zusammenschmolz. Auf diese Weise wurde eine schöne, fahl brennende Flamme erzielt, die etwas höher als die zwischen Eisenelektroden war, mit der Zeit aber etwas kleiner wurde. Sie zeigte deutlich die drei schon von Muthmann und Hofer¹⁾ und von Brode²⁾ erwähnten Zonen. Das Glasgefäss beschlug sich schwach mit zerstäubtem Platin.

Vorversuche zeigten, dass an Platin eine höhere Wattzahl nötig ist als an Eisen.

Versuch Nr.	Stromart	Luft in Liter	Mittlere Spannung (sek.)	Mittlere Stromstärke		Mittleres Watt	Ausbeute an HNO_3 in Gramm	Ausbeute an HNO_3 berechnet auf 100 Watt
				prim.	sek.			
16	Wechselstrom	7 $\frac{1}{2}$	240	28	1,55	197,8	0,311	0,157
17	Gleichstrom	7 $\frac{1}{4}$	72,2	2,74	—	198,7	0,405	0,204

Die Dauer beider Versuche betrug 15 Minuten.

Beide Versuche zeigen einen beträchtlichen Unterschied der Stickoxydausbeute, trotzdem gleiche Mengen elektrischer Energie zwischen den Elektroden verschwinden. Die der Lufterhitzung zu gute kommende Energie ist aber bei beiden Versuchen gewiss nicht die gleiche, wie die Verschiedenheit der Flammengrösse lehrt, die Gleichstromflamme war hier beträchtlich grösser als die Wechselstromflamme von

gleichem Gesamt-Wattverbrauch. Der Grund ist, wie oben auseinandergesetzt, in dem erfahrungsgemäss am Platin besonders starken Spannungsverbrauch an den Elektroden und der Schwierigkeit der jedesmaligen Wiederspaltung des Wechselstrombogens zu suchen. Diese Schwierigkeit könnte durch Erleichterung der Zündung überwunden werden. Dies ist nach zwei Richtungen möglich: durch Erhöhung der Wechselzahl, also dadurch, dass man die Elektroden sich weniger abkühlen lässt, oder durch Anwendung höherer Spannung und kleinerer Stromstärke. Für ersteren Weg fehlten uns die Mittel. Auf dem zweiten Wege war allerdings eine Vergrößerung der Flamme möglich; es trat aber jetzt die Schwierigkeit ein, dass die Flamme sehr unbeständig wurde und das Einschalten des Wattmeters sehr leicht die Flamme zum Erlöschen brachte. Wollte man letzteres vermeiden, so musste das Wattmeter einen so grossen Vorschaltwiderstand erhalten, dass genaue Messungen damit nicht mehr möglich waren. Wir mussten daher diese Versuche aufgeben.

c) Versuch mit Nernststiften.

Zuletzt wurde noch nach der Methode von Brode ein Versuch mit Nernststiften gemacht und mit geringer Stromstärke (0,2 Amp.), aber höherer Spannung gearbeitet. Um diese bei der für die kleinen Stromstärken notwendigen Drosselung des Primärstromes zu erreichen, wurde durch Zuhilfenahme eines zweiten Transformators die Primärspannung auf das 40fache heraufgesteigert.

In die Messingelektroden wurden vorn 3 cm lange und 2 mm dicke Kupferdrähte eingeschraubt und an diese Nernststifte für 0,5 Amp. mit Platindraht festgebunden. Die Nernststifte wurden vollständig bis an die Spitze mit Platindraht umwickelt. Wurden nun die Elektroden kurz geschlossen, so gerieten die Platindrähte ins Glühen, erhitzen die Stifte, und bereits nach einigen Sekunden bildete sich zwischen den glühenden Nernststiften der Flammenbogen. Auf diese Weise gelang es, bei 12 mm Elektrodenentfernung eine ausgezeichnet ruhig brennende Flamme von 3 bis 4 cm Höhe zu erhalten, die deutlich die drei Zonen erkennen liess.

Versuch Nr.	Dauer in Minuten	Luft in Liter	Mittlere Spannung		Mittlere Stromstärke		Mittleres Watt	Ausbeute an HNO_3 in Gramm	Ausbeute an HNO_3 berechnet auf 100 Watt
			prim.	sek.	prim.	sek.			
18	15	7	16	etwa 640	23,5	0,2	90	0,430	0,478

Die Ausbeute an Stickoxyd ist hier beträchtlich höher als bei den anderen Versuchen mit Metallelektroden. Es verhalten sich die Ausbeuten an Eisenelektroden und Nernststiften

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 438.

2) „Ueber Oxydation des Luftstickstoffs in der Hochspannungsflamme.“ Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1905.

etwa wie 3:4. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick überraschend. Denn man könnte erwarten, dass mit Nernststiften eine kleinere Stickoxydausbeute als zwischen Eisenelektroden erhalten wird, da dort die Flamme erheblich länger und nicht so scharf abgegrenzt ist wie hier, also dort dem im heissesten Teil der Flamme gebildeten Stickoxyd mehr Gelegenheit zum Zerfall gegeben ist als hier. Aber man muss berücksichtigen, dass hier nicht für Wärmeableitung von den Elektroden gesorgt zu werden braucht, die Elektroden vielmehr in hellste Weissglut geraten, ohne abzuschmelzen. Dabei erzeugen sie, wie dies für elektrolytische Glühstifte wohl bekannt ist, auch ihrerseits Stickoxyd, tragen also zur Energieausnutzung für die Stickoxydbildung bei, während an den Eisenelektroden, wie wir sahen, die Uebergangsspannungen an den Elektrodenspitzen für die Stickoxydbildung verloren gehen. Offenbar sind die ersterwähnten Verluste gering, so dass letzterer Vorzug der Nernststifte gegen Eisenelektroden sich geltend machen kann.

Diese Versuche zeigen, dass es in viel höherem Maasse auf die Umstände ankommt, unter denen man die elektrische Energie zum Zwecke der Lufterhitzung sich entladen lässt, als darauf, in welcher Form man diese Energie den Elektroden zuführt. Da sich aber zeigen liess, dass die wechselnde Wirkung der äusseren Bedingungen auf dem verschiedenen Maasse beruht, in welchem diese die den Elektroden zugeführten Energiemengen dem Lichtbogen zu gute kommen lassen, so lehren auch diese Versuche, dass die Stickoxydbildung im elektrischen Flammenbogen lediglich ein thermischer Vorgang ist.

Bei der elektrischen Funkenentladung bestehen auch an den Elektroden beträchtliche Uebergangsspannungen, nur der grössere Teil der zugeführten Energie dient zur Lufterhitzung. Hier aber werden meist die Metallelektroden nicht sichtbar glühend; es braucht daher hier weder Wärme abgeleitet zu werden, noch kann an den Elektroden Stickoxydbildung stattfinden. Die Verhältnisse liegen hier also zwischen denen des Flammenbogens an Eisenelektroden und an Nernststiften. Wenn diese Ueberlegung zutrifft, sollte die Funkenstrecke etwas höhere Ausbeuten ergeben als die Gleichstromflamme zwischen Eisenelektroden. Bei den Foersterschen Versuchen ergaben sich, wie erwähnt, für gleiche Energiemengen in beiden Fällen gleiche Ausbeuten. Doch können sehr leicht die zu erwartenden Ausbeuteunterschiede nicht gross genug sein, als dass sie bei der nur annähernd durchführbaren Messung der Energie der Funkenstrecke im Ergebnis hervortreten brauchten; ein Widerspruch zu den obigen Ergebnissen liegt darin jedenfalls nicht vor.

Die Feststellung, dass unter gleichen äusseren Bedingungen Gleichstrom und Wechselstrom dasselbe Ergebnis für die Stickoxydbildung liefern, gibt noch zu folgender Bemerkung Veranlassung: Man war im Anfang der theoretischen Erwägungen über die Stickoxydbildung unter dem Einfluss von Funken- oder Flammenentladungen geneigt, auf Grund von Angaben von Bradley und Lovejoy in einer sehr raschen Aufeinanderfolge des Entstehens und Wiedererlösens der Entladung eine wichtige Bedingung für die Erzielung guter Stickoxydausbeuten zu erblicken. Wäre dies richtig, so müsste die Gleichstromflamme weit weniger Stickoxyd ergeben als die gleiche Wechselstromflamme von gleichem Energieverbrauch. Da dies nicht der Fall ist, ist auch obige Annahme unzutreffend. Dies ist auch inzwischen schon mehrfach bestätigt worden. Einerseits legt Birckland¹⁾ in der Besprechung seines Verfahrens auf den häufigen Ortswechsel seiner Flammenscheibe für ihre Wirksamkeit kein besonderes Gewicht, trotzdem auch er tunlichst rasche Entfernung der erhitzten Gase aus ihrem Bereich als sehr wichtig betont, andererseits haben die Arbeit von Grau und Russ²⁾ und die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾ gezeigt, dass auch die ohne Unterbrechung brennende Hochspannungs-Flammensäule mit gutem Erfolge zur Stickstoffverbrennung herangezogen werden kann. Die Ueberlegung, dass es praktisch kaum möglich sein dürfte, die von einer Entladung getroffenen Gase in der Zeit bis zum Eintritt der nächsten Entladung jedesmal vollkommen aus deren Wirkungsbereich zu entfernen, begründet wohl diese Erfahrungen.

II. Erhitzung von Schmelzflüssen mit Gleichstrom- oder Wechselstromlichtbögen.

Vergleicht man die Gleich- und Wechselstromversuche des vorigen Abschnittes, so zeigt sich deutlich, dass für den Durchtritt der gleichen Menge elektrischer Energie aus Metallelektroden durch Luft bei Wechselstrom eine bedeutend höhere Spannung nötig ist als bei Gleichstrom, weil dort der Lichtbogen fortwährend abreisst und neu entzündet werden muss. Es liegt nun die Frage nahe, ob im gewöhnlichen elektrischen Lichtbogenofen, bei dem die Technik mit 60 bis 65 Volt Wechselstrom arbeitet, während man im Laboratorium mit etwa 30 bis 35 Volt Gleichstrom dieselben Resultate erzielt, die Verhältnisse ähnlich liegen wie beim Metall-Lichtbogen in Luft. Freilich weiss man schon lange, dass

1) Transactions of the Faraday Society **2**, September 1906.

2) Sitzungsber. d. Wiener Akad. **115** (1906).

3) Engl. Pat. 14955 (1905) und Franz. Pat. 357358 (1905).

das Verhalten des Kohlenlichtbogens in mancher Hinsicht von dem zwischen Metallelektroden verschieden ist, dass sogar in Bogenlampen der Lichtbogen bei Wechselstrom mit kleinerer Spannung zu brennen vermag als bei Gleichstrom. Wie sich aber längere Bögen verhalten, schien doch der Untersuchung wert.

Die daraufhin von uns unternommenen Versuche zeigen deutlich, dass im Lichtbogenofen, wie er für Schmelzflüsse gewöhnlich benutzt wird, derselbe Lichtbogen zwischen Kohlen der gleichen Spannung bedarf, mag er von Gleichstrom oder von Wechselstrom erzeugt werden. Der Unterschied gegenüber den vorbeschriebenen Versuchen mit Metallelektroden liegt vor allem darin, dass in solchen tiegelförmigen Öfen die Gase, durch welche der Lichtbogen hindurch zu gehen hat, durch Strahlung von dem sehr heissen Inhalt und den Wänden des Tiegels hoch erhitzt werden.

Benutzt wurde für die Versuche ein kleiner elektrischer Ofen, der als einen Pol einen kleinen auf einer Graphitplatte befestigten Graphittiegel besass, als anderen Pol einen cylindrischen Kohlenstab von 2,2 cm Durchmesser, der mittels einer über eine Rolle laufenden Kette beliebig gesenkt oder gehoben werden konnte. Im Stromkreise befand sich noch ein Regulierwiderstand, ein Ampèremeter und ein Voltmeter. Der Ofen konnte sowohl mit Wechselstrom als auch mit Gleichstrom betrieben werden. Als Gleichstromquelle diente Akkumulatorenstrom von 72, bzw. 36 Volt, für Wechselstrom das städtische Leitungsnetz von 110 Volt.

Erzeugt man mit einer bestimmten Stromstärke einen Lichtbogen in einem leeren Tiegel, so muss man, um diese Stromstärke aufrecht zu erhalten, die eintauchende Kohle immer höher ziehen, wenn der Tiegel sich erwärmt, bis bei einer bestimmten Entfernung der Elektroden der Lichtbogen abreisst. Unter Umständen kann man den Bogen so lang ausziehen, dass die bewegliche Kohle mit ihrem unteren Ende über dem Rande des Tiegels sich befindet, und zugleich der ganze Tiegel von weissglühenden Gasen erfüllt ist.

Es wurden zunächst einige Versuche unternommen, um die so entstehenden Flammenbogenlängen im Tiegel zu messen. Damit nun aber der Lichtbogen nicht direkt von dem Kohlenstifte zur Tiegelwand, sondern wirklich zum Tiegelboden übergang, wurde nur der unterste Tiegelteil aus Graphit gemacht, die Seitenwandung aber aus einem Tontiegel, dessen Boden entfernt war. Beide Teile verschmolzen während des Versuches miteinander.

Ein solcher Tiegel hatte etwa folgende Abmessungen:

Unterer Graphittiegel.
 Aeussere Höhe 4,5 cm,
 Innerer Durchmesser 5,5 "

Darauf befindlicher Tontiegel.

Aeussere Höhe 10,5 cm,
 Innerer Durchmesser (unten) . . . 5,5 "
 " " (oben) . . . 8,0 "

Die mit solchen Tiegeln erzielten Flammenbögen waren folgender Art:

Stromart	Spannung Volt	Stromstärke Ampère	Bogenlänge Centimeter
Gleichstrom	60—65	100	7—7,5
Wechselstrom	60—65	100	etwa 7,5
Wechselstrom	80—82	100	13

Die Bogenlänge ist also bei Wechsel- und Gleichstrom unter gleicher Spannung etwa dieselbe.

Es wurde nun die Wirkung von Wechsel- und Gleichstrom auf die Herstellung von Calciumcarbid untersucht, und zwar wurde die Stromstärke bei allen Versuchen möglichst konstant auf 100 Amp. gehalten, die Spannung aber bei einer Versuchsreihe auf 60 bis 65 Volt, bei einer andern auf 30 bis 35 Volt gebracht. Als Carbidgemisch diente Anthrazit und gebrannter Kalk in erbsengrossen Stücken, gemischt im Verhältnis $CaO : 3C = 59 : 36$.

Benutzt wurden Graphittiegel, und das Material wurde auf zwei Arten eingetragen:

a) Es wurde bei ausgeschaltetem Strome die Kohlenelektrode auf dem Tiegelboden aufgesetzt und mit Material bis zum Tiegelrande umschichtet. Alsdann wurde der Strom eingeschaltet und die Kohle allmählich herausgezogen. Nach dem Herausziehen, das etwa 6 Minuten dauerte, wurde noch etwa 14 Minuten nachgeschmolzen.

b) Es wurde im leeren Tiegel der Flammenbogen hergestellt und dann das Material etwa 9 Minuten lang eingetragen und 11 Minuten nachgeschmolzen.

War ein Schmelzversuch zu Ende, so wurde der Tiegel abkühlen gelassen, die Masse herausgeholt, die guten Teile in erbsengrosse Stücke zerschlagen und davon 5 g zur Herstellung von Acetylen verwandt.

Angewandt wurden etwa gleiche Mengen Gemisch. Die erzielten Resultate sind folgende:

1. Spannung 60 bis 65 Volt.

Versuch Nr.	Stromart	Ziehen der Kohle in Min.	Nachschmelzen in Minuten	Materialmenge in Gramm	Aus 5 g Carbid Ausbeute an C_2H_2 in Kubikcentimeter bei 0° u. 760 mm Hg	Bemerkung
1	Wechselstrom	6	14	213	$\left. \begin{matrix} 840 \\ 890 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \text{Masse etwas zusammen-} \\ \text{gesintert} \end{matrix} \right\}$
2	Gleichstrom	6	14	218	$\left\{ \begin{matrix} 920 \\ 860 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \text{Einige gute} \\ \text{Stücke} \end{matrix} \right\}$ Desgl.

2. Spannung 30 bis 35 Volt.

Versuch Nr.	Stromart	Zahlen der Kohle in Minuten	Nachschmelzen in Minuten	Materialmenge in Gramm	Ausbeute an C, H_2 in Kubikcentimeter, bei 0° und 760 mm Hg	Bemerkung
3	Wechselstrom	6	14	220	$\begin{cases} 870 \\ 840 \end{cases}$	Gut durchgeschmolzen. Guter Regulus. Material vor dem Versuch eingeschüttet.
4	Gleichstrom	6	14	220	$\begin{cases} 900 \\ 920 \end{cases}$	Guter Regulus. Material vor dem Versuch eingeschüttet.
5	Wechselstrom	9	11	220	$\begin{cases} 1110 \\ 1400 \end{cases}$	Dunkle, kristallinische Masse. Material während des Versuches eingetragen.
6	Wechselstrom	16	4	220	$\begin{cases} 990 \\ 1100 \end{cases}$	Guter Regulus. Material vor dem Versuch eingetragen.
7	Gleichstrom	9	11	220	$\begin{cases} 1270 \\ 1400 \end{cases}$	Guter Regulus. Material während des Versuches eingetragen.
8	Gleichstrom	16	4	220	$\begin{cases} 1070 \\ 1120 \end{cases}$	Guter Regulus. Material vor dem Versuch eingetragen.

Beide Male wurde das Material vor dem Versuch eingetragen.

Alle diese Versuche lehren:

Die Ergebnisse der Carbidenschmelze sind etwa dieselben, gleichgültig, ob man unter sonst gleichen Bedingungen Wechsel- oder Gleichstrom anwendet.

Dabei zeigt sich die bekannte Laboratoriumserfahrung bestätigt, dass man im Tiegelofen mit senkrecht stehendem Lichtbogen zweckmässig mit einer Spannung von 30 bis 35 Volt arbeitet und eine wesentlich höhere Spannung vermeidet. Unter letzterer war, wie Versuch 1 und 2 lehren, die Masse viel weniger durchgeschmolzen als mit der kleinen Spannung, jedenfalls des-

Kohlenverbrauch, letzteres darin liegen, dass die Technik nicht, wie im Laboratorium, Hunderte, sondern Tausende von Ampères in die einzelnen Oefen entsendet, und zur Aufrechterhaltung so starker und gewiss auch ziemlich breiter Lichtbögen diesen auch eine mässige Länge geben wird; dazu muss natürlich weit mehr Spannung als für die kleinen Laboratoriumsofen gebraucht werden.

Es sei uns auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. F. Foerster für die vielseitige Unterstützung, die er uns während der Ausführung der Untersuchungen zu teil werden liess, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen: 15. Oktober.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ARBEITEN ÜBER DIE *RGT*-REGEL BEI LEBENSVORGÄNGEN.

Von *Aristides Kanitz*.

Mit der Abkürzung *RGT*-Regel (= Reaktionsgeschwindigkeit - Temperatur - Regel) bezeichnet der Referent die bekannte, wohl zuerst von J. H. van't Hoff hervorgehobene und seitdem sich immer öfter bestätigende Beziehung, wonach bei mittleren Temperaturen eine zehngradige Temperaturerhöhung die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu verdoppeln bis zu verdreifachen pflegt ($Q_{10} = 2-3$).

Aus einigen in dieser Zeitschrift gemachten Mitteilungen ging hervor, dass es auch unter den Lebensvorgängen verschiedene gibt, für welche innerhalb gewisser Temperaturgrenzen die *RGT*-Regel gilt, und zwar waren solche Lebensvorgänge sowohl unter jenen gefunden worden, welche wir seit langem als auf (freilich bis jetzt unentwirrbaren) chemischen Prozessen beruhend zu betrachten gewohnt sind, wie auch

unter denen, für welche man bisher die Betätigung verschiedenster Energiearten annahm.

Untersuchungen der jüngsten Zeit haben die Gültigkeit der *RGT*-Regel für verschiedene weitere derartige „ineinandergreifende Reaktionssysteme“ (Ref.) oder „Kettenreaktionen“ (Jacques Loeb) — als welche man vielleicht die Lebensvorgänge passend betrachten darf — zu Tage gefördert. Die Tabelle S. 708 gibt eine Uebersicht über den momentanen Stand dieses Gebietes. Daran anschliessend findet man, mit der Tabelle übereinstimmend numeriert, die einschlägige Literatur, wobei die Bemerkung gestattet sei, dass die unter Nr. 13 verzeichnete Arbeit des Referenten die allgemeinen Bedingungen festzustellen versucht, die vorhanden sein müssen, damit die *RGT*-Regel sich für irgend einen Lebensvorgang als gültig erweisen könne.