IST DIE AKTIVIERUNG DES ATMOSPHÄRISCHEN STICKSTOFFS IN ELEKTRISCHEN GASENTLADUNGEN ALS EIN REIN THERMISCHER VORGANG AUFZUFASSEN?

Von Dr. G. Brion.

Berthelot¹⁾ hat wohl zuerst (1877) die Ansicht ausgesprochen, daß der Prozeß der *N*-Verbrennung im elektrischen Lichtbogen (*N*-Aktivierung) rein thermischer Natur sei; später haben Muthmann und Hofer²⁾ dieselbe Anschauung ihren Versuchen zugrunde gelegt. Nernst³⁾ und seine Schüler haben sodann, unter Voraussetzung eines solchen Verhaltens, die exakten wissenschaftlichen und experimentellen Grundlagen der Gleichgewichtsbedingungen zwischen *NO*, *N* und *O* geschaffen.

Diese Vorstellung war bis vor etwa 2 Jahren allgemein akzeptiert worden. Gelegentlich eines Vortrags von Fr. Foerster⁴⁾ auf der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Dresden machte jedoch Warburg darauf aufmerksam, daß bei Glimmentladungen neben Ozon ebenfalls Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entstehen, und gab sogar die Ausbeute an, welche er bei dieser Entladungsform erhalten hatte⁵⁾. Qualitativ war übrigens dieses Phänomen schon längst bekannt, u. a. von Hautefeuille und Chappuis konstatiert, von anderer Seite wiederum (Berthelot) in Abrede gestellt worden. In demselben Jahre (1906) wurde von Berthelot⁶⁾, entgegen seinen früheren Beobachtungen, die Bildung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen bei Glimmentladung ebenfalls konstatiert und näher untersucht.

Vor kurzem wurden ferner Arbeiten von Haber und Koenig⁷⁾, sowie von Koenig⁸⁾ über die Aktivierung des *N* im gekühlten Lichtbogen bei Unterdruck veröffentlicht, wonach die Verfasser zu dem Schluß kommen, daß ihre Resultate eine rein thermische Deutung der *N*-Aktivierung nicht zulassen, daß vielmehr zweifels-

ohne noch andere Momente, etwa Ionenstoß usw., hinzukommen.

Bevor wir auf den Inhalt dieser Arbeiten eingehen, erscheint eine zusammenfassende Betrachtung der physikalischen Anschauungen über den elektrischen Stromdurchgang durch Gase in aller Kürze zweckmäßig.

Die elektrischen Gasentladungen bestehen der Hauptsache nach darin, daß eine Anzahl Gaselemente mit einem Ueberschuß an positiver oder negativer Elektrizität, sowie freie, elektrische, negative Elementarbestandteile, sogen. Elektronen, den Raum durchsetzen, während die weitaus größte Menge des neutralen Gases an der Stromleitung keinen Anteil nimmt. Diese leitenden Partikelchen, die sogen. Gasionen, durchlaufen infolge ihrer Ladung in der Richtung des elektrischen Feldes freie Weglängen, sie erhalten auf diese Weise kinetische Energie, welche sie durch rein mechanischen Stoß an andere Moleküle abgeben; war die kinetische Energie groß genug, so kann durch diese Energieabgabe eine weitere Ionisierung der getroffenen Moleküle (durch sogen. Ionenstoß) stattfinden. Den Zuwachs über die Energie der neutralen Gasmasse verdanken die Gasionen der beim Durchlaufen der Weglänge aus dem elektrischen Feld entnommenen Energie. Dieser große Energiezuwachs kommt nur sehr wenigen Teilchen, eben den Ionen und den zunächst von ihnen getroffenen Molekülen, zugute. Diese haben daher einen größeren Energiewert, als der ganze, weit überwiegende Gasrest, man kann sagen, sie besitzen eine besondersartige (elektrische) Temperatur, höher als die gewöhnliche (thermische) Temperatur der übrigen Gasmasse. Je größer die Stromstärke, um so größer ist die Zahl dieser Gasionen. Der Unterschied zwischen der Energie der Gasionen und der mittleren Molekularenergie der ganzen Gasmasse kann ganz enorme Werte erhalten.

Während des Stromdurchgangs findet eine stete Neubildung von Ionen statt — im Gleichgewichtszustand heben sich die Zahl der neu gebildeten Ionen und der durch Wiedervereinigung von entgegengesetzt geladenen Ionen neutralisierten Teilchen (Molionen) auf —; wird jedoch die Entladung räumlich oder zeitlich unterbrochen, so verschwinden innerhalb kürzester Zeit die mit exzeptionellen Energievorräten ver-

1) Berthelot: Ann. de chim. et de phys. [5] **12**, 446 (1877).

2) Muthmann und Hofer: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 438 (1903).

3) Nernst, u. a. Z. f. Elektroch.: Verhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1906.

4) Z. f. Elektroch. **12**, 538 (1906); auch Foerster hatte in seinem Vortrag den rein thermischen Standpunkt vertreten.

5) Ann. d. Phys. [4] **20**, 743 (1906), Warburg und Leithäuser.

6) Berthelot: Ann. de chim. et de phys. [8] **9**, 145 (1906), und Compt. rend. **142**, 1367 (1906).

7) Haber und Koenig: Z. f. Elektroch. **13**, 725 (1907).

8) Koenig: Ueber die Oxydation des *N* im gekühlten Hochspannungslichtbogen bei Unterdruck. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1908.

sehenen Ionen, ihre kinetische Energie wird an die gesamte Gasmasse abgegeben, und es entsteht ein gleichtemperiertes Gasgemisch, dessen Zustand durch das Maxwell-Boltzmannsche Temperaturngesetz bestimmt ist.

Nach dieser Anschauung ist der Stromdurchgang durch Gase an das Vorhandensein dieser Ionen geknüpft. Solange die herausgehobene Ionenenergie gering ist, erfolgt keine größere Ionisierung des Gases durch Ionenstoß; erreicht jedoch diese Ionenenergie einen bestimmten Wert, so erfolgt eine stärkere Ionisierung und Leitung des Gasgemisches; da hierbei die Zahl der leitenden Teilchen wächst, so wird die mittlere (thermische) Temperatur stets in die Höhe getrieben; wie sich hierbei die (elektrische) Temperatur der einzelnen Gasionen verhält, bedarf jedoch einer besonderen Untersuchung.

Fig. 105.

Die Zahl der pro Querschnittseinheit durch Stoß gebildeten Ionen ist maßgebend für die Art des kontinuierlichen Stromdurchgangs. Sehr übersichtlich kann dieser Stromdurchgang durch die sogen. Charakteristiken veranschaulicht werden, welche die Beziehung zwischen Strom und Spannung für eine jede Entladungsart wiedergeben. Da jedoch dieser Stromdurchgang und dessen mehr oder weniger kontinuierlicher Uebergang von einer in die andere Entladungsform in außerordentlich hohem Maße von den Versuchsbedingungen (Elektrodenbeschaffenheit, -polarität, -kapazität, Gasdichte) abhängig ist, so soll hier lediglich ein schematisches Bild der Verhältnisse gegeben und auf die Diskontinuitäten und Sprünge der Einzelteile der Kurve (Funken) und deren Beseitigung nicht eingegangen werden (siehe Fig. 105)¹⁾.

Der erste Teil I, welcher der lichtlosen Entladung entspricht, besitzt wegen seiner kaum meßbaren Stromstärke lediglich physikalisches Interesse. Bei einer gewissen Spannung beginnt die Glimmentladung, bei der an einer oder beiden Elektroden ein schwaches Leuchten sichtbar ist. Das Verhältnis $\frac{\text{Spannung}}{\text{Stromstärke}}$, der scheinbare

Widerstand, nimmt allmählich ab, was nur auf eine Vergrößerung der Ionenzahl durch Ionenstoß zurückgeführt werden kann. Die Ionenbewegung ist bereits derartig stark, daß die hierdurch bewirkte Gebläsewirkung der Luft Geschwindigkeiten von über 2 m/sec. annehmen kann (von Obermayer¹⁾). Als wesensgleiche Fortsetzung nach den großen Stromstärken hin kann man die Büschel- und Streifenentladung ansehen, zuletzt bildet sich an der Elektrode ein Stiel (sogen. gestielte Büschel), der seinem Charakter nach schon zu der nächsten Entladungsform, dem Büschellichtbogen, gehört.

Die bis jetzt besprochenen Entladungsarten haben im wesentlichen eine, mit wachsender Stromstärke steigende Charakteristik, infolgedessen nimmt der ganze verfügbare Querschnitt mehr oder weniger gleichmäßig an der Stromleitung teil, wir erhalten eine Anzahl paralleler Strombahnen. Bei einem bestimmten Wert A der Spannung tritt jedoch eine derartige Steigerung der Leitfähigkeit durch Elektronenstoß ein, daß an irgend einer Stelle ein plötzlicher, gewaltvoller, mit sehr hoher momentaner Stromdichte verbundener Stromübergang (Funke) stattfindet. Der scheinbare Widerstand der Gasstrecke wird derartig kleiner, daß mit wachsendem Strom die Spannung sehr stark abnimmt, d. h. wir erhalten für die jetzt möglichen Entladungsformen eine abfallende Charakteristik, vorausgesetzt, daß die Stromquelle diese Entladungsart zu liefern gestattet. Die Folge ist zunächst die, daß der Strom lokalisiert wird, d. h. er hat die Tendenz, sich einzuschnüren, eine bestimmte Bahn, einen ganz bestimmten, engen Querschnitt einzunehmen, da wegen der mit der Stromsteigerung verbundenen Spannungsabnahme die Leitung des übrigen Gasvolumens immer mehr heruntergedrückt wird.

Die nach dem großen Sprung bei A einsetzende Entladungsform ist zunächst der Büschellichtbogen (auch Glimmstrom genannt) der im wesentlichen durch Knoten und Schichten äußerlich charakterisiert wird; solche Schichten können z. B. sehr gut an den Hörnerblitzableitern kurz vor dem Ausklingen der Entladung, oder auch an den bekannten Photographien der Birkenlandschen Scheibe erkannt werden. Rechnerisch

¹⁾ Siehe u. a. Max Toepler: Ann. d. Phys. [4] 7, 478 (1902).

¹⁾ Siehe Lehmann: Die elektrischen Lichterscheinungen. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1898.

kann er für eine gegebene Länge dargestellt werden durch die Beziehung: $P = a + \frac{b}{\sqrt{i}}$, wo a der Größenordnung nach 350 Volt beträgt (a ist vom Elektrodenmaterial abhängig; hiervon entfallen etwa 300 Volt auf den Kathoden-, etwa 50 Volt auf den Anodenfall), während b , auf die Längeneinheit des Bogens reduziert, zwischen 100 und 150 Volt liegt¹⁾. Wichtig für unsere Betrachtungen ist die Tatsache, daß, wie bei den früher besprochenen Entladungsarten, die Entladung im wesentlichen von dem Gas des Mediums übernommen wird, während der Elektrodendampf nur in der Nähe der Elektroden in größerem Maße die Leitung besorgt. Geht man also von atmosphärischer Luft aus, so erhält man im wesentlichen das Stickstoffspektrum. Entsprechend der Verteilung des Spannungssprungs an den Elektroden ist die Kathode viel heißer, als die Anode.

Wird die Stromstärke hinreichend verstärkt, so ändert sich abermals die Entladungsform, wenn auch in nicht mehr so drastischem Maße. Wir erhalten den regelrechten Flammenbogen mit der blendend weißen Seele und den verschiedenen Abkühlungszonen. Der obere Grenzwert der Stromdichte tritt dann ein, wenn innerhalb des von der Gasentladung eingenommenen Raumes alle Moleküle und Atome in ihre Ionen gespalten sind. Bei allen technisch wichtigen Entladungsformen ist man wohl von dieser Grenze noch recht weit entfernt. Rechnerisch wird diese Entladungsform bei konstanter Länge

durch die Beziehung $a + \frac{b}{i}$ (Ayrton) gekennzeichnet, a sinkt hierbei auf den Wert von etwa 30 Volt zurück (Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial), der Hauptpotentialsprung findet an der Anode statt, dementsprechend wird sie heißer als die Kathode. Die Stromleitung wird der Hauptsache nach vom ionisierten Elektrodendampf übernommen, deshalb liegt auch die Konstante b viel niedriger, als beim Büschellichtbogen.

1) Professor Max Toepler macht mich u. a. darauf aufmerksam, daß auch die Wechselstromentladungen bis zu 0,1 Amp., welche von Grau und Ruß in vertikalen, teilweise außen gekühlten Röhren erhalten wurden, diesem Gesetz folgen, also offenbar nicht in das eigentliche Gebiet des Flammenbogens gehören (siehe Grau und Ruß: Experimentaluntersuchungen usw., 19 bis 21, Wien 1906). So erhält man nach deren Tabellen 6 bis 9 für b einen Wert, der zwischen 110 und 150 schwankt, während wegen der starken Extrapolation der Wert für a sehr unsicher ist (er schwankt zwischen 300 und 900). Das Resultat ist um so merkwürdiger, als wir es ja hier nicht mit kontinuierlichen Entladungen zu tun haben; dazu geben die Instrumente nur rohe Mittelwerte an. Die Versuche mit horizontalen Lichtbögen können wegen der Unsicherheit der Bogenlänge nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Bei den meisten Gasentladungen haben wir es nicht mit einer eindeutig gegebenen Entladungsart zu tun, sondern diese Entladungsart ist, je nach der Stromdichte und Stromverteilung, von Element zu Element im Raum verschieden. Bei Wechselstrom findet außerdem bei jedem Stromwechsel naturgemäß ein Uebergang von der niedrigsten Entladungsart aus statt. So zeigt z. B. bei der Birkelandschen Scheibe in der Nähe der engsten Stelle die Entladung zweifelsohne Lichtbogencharakter, während sie weiter weg wie ein Büschellichtbogen aussieht. Beim schnell rotierenden Büschellichtbogen erweist sich die Kathode stets heißer, als die Anode (Versuche des Verfassers). Spektraluntersuchungen sind für den Entladungscharakter nicht maßgebend, weil von den Elektroden fast immer soviel glühende Teilchen weggerissen werden, als notwendig sind, um das Spektrum des betreffenden Elektrodenmaterials zu erhalten.

Bei dem technischen Problem der NO-Gewinnung wendet man bekanntlich große Energiemengen an, und da die Höhe der Spannung begrenzt ist, kommt man stets auf hohe Stromstärken, von 100 Amp. an aufwärts. Um das beim Lichtbogen auftretende ungünstige Temperaturgefälle zu vermeiden, und um möglichst viele Luftteilchen in intime Berührung mit der Gasentladung zu bringen, wird die Entladungsart künstlich geändert und meistens auf die des Büschellichtbogens zurückgeführt, eine künstliche Streuung der Strombahn zustande gebracht; dies erreicht man meist durch elektromagnetische Mittel (Birkeland, Peterson). Inwieweit der durch Luftzirkulation zerstäubte, vertikale Lichtbogen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ebenfalls in seiner Entladungsart geändert wird, entzieht sich meiner Kenntnis.

Tatsächlich haben wir es also bei den Starkstromentladungen, soweit sie für die NO-Bildung eine Rolle spielen, mit einer kombinierten Entladungsform zu tun. Der Flammenbogencharakter wird durch Abkühlung der Elektroden (Verhinderung einer starken Verdampfung der Elektroden), und besonders durch weitgehende Unterteilung und Zerstäubung des Bogens zum größten Teil unterdrückt und durch den Büschellichtbogen oder noch niedrigere Entladungsarten verwischt.

Falls wir bei unseren Betrachtungen über die NO-Bildung von thermischen Anschauungen ausgehen, erscheint die früher aufgeworfene Frage nach der elektrischen Temperatur der Gasionen von Bedeutung¹⁾. Geht man für die kinetische Energie bzw. (elektrische) Temperatur dieser Ionen von der Formel aus:

$$e \cdot P \cdot l = \frac{1}{2} \mu v^2,$$

1) Siehe u. a. Stark: Elektrizität in Gasen, S. 53. 1902.

wobei e die Ladung eines Ion, P die auf die Längeneinheit entfallende Potentialdifferenz, l die mittlere, freie Weglänge eines Ion ist, so erkennt man, daß für den rechts stehenden Ausdruck der kinetischen Energie des Ion (μ = materielle Masse, v = Geschwindigkeit des Ion) das Produkt $P \cdot l$ maßgebend ist. Jede Verkleinerung der Gasdichte bringt eine Vergrößerung von l zustande, und umgekehrt; deshalb steigt auch l mit wachsender Stromstärke (Vergrößerung der thermischen Mitteltemperatur). Für die elektrische Temperatur des Ion ist aber das Produkt $P \cdot l$ maßgebend, und es muß deshalb stets näher untersucht werden, ob eine Vergrößerung von l die meistens damit verbundene Abnahme von P überwiegt. Der Größenordnung nach ergibt sich für die elektrische Temperatur eines ionisierten Teilchens ein Wert, der sich auf Millionen Grad beläuft. Auf jeden Fall übersteigt die so berechnete Ionenenergie unsere bekannten Temperaturen der Größenordnung nach, so daß wir mit dieser Zahl zunächst gar nichts anfangen können.

Die Hauptfrage scheint nun folgende zu sein: Welche Momente sind bei elektrischen Gasentladungen für die N -Aktivierung maßgebend?

Zunächst könnte man geneigt sein, die thermische Anschauung auf die erwärmte Gasmasse als Ganzes zu übertragen, also im wesentlichen die resultierende Gesamterwärmung des Gases für die NO -Bildung als maßgebend anzusehen. Daß dies vollständig unzulässig ist, zeigt folgende einfache Betrachtung: Ist die elektrische Energie und die Strömungsgeschwindigkeit des zu aktivierenden Gasgemisches gegeben, so ist dadurch bis auf die Vorwärmung und die Verluste durch Abkühlung der Elektroden, Wärmestrahlung und -leitung die mittlere (thermische) Temperatur des Gasgemisches im Entladungsraum bestimmt; sie dürfte allerhöchstens $T = 1500^\circ$ absolut betragen¹⁾. Dieser

Temperatur entspricht ein Volumanteil an NO -Gasen, der im Gleichgewichtszustand 0,1 % beträgt, während die abziehenden Gase tatsächlich meistens über 1 % enthalten.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht unterlassen, auf eine Rechnungsweise hinzuweisen, die zwar sehr beliebt ist, die mir jedoch unkorrekt erscheint. So finden z. B. Grau und Ruß¹⁾ beim Absaugen der Gase (Versuch 53, 109 Liter/Stunden, 496 kg HNO_3 pro Kilowatt-Jahr) einen Volumanteil an NO von 3,13 %. Dies entspricht nach den Nernstschen Tabellen einer (thermischen) Temperatur von $2600^\circ C$. 3,13 kg Mole NO liefern 197,2 kg HNO_3 . Um diese Menge zu erzeugen, müssen 100 Mole permanenter Gase auf dieselbe Temperatur von 2600° erhitzt werden, wozu, unter Berücksichtigung von 3 % negativer Bildungswärme für NO , 2200 Kalorien benötigt werden, mit welchen sich pro Kilowatt-Jahr 661 kg HNO_3 erzeugen ließen, während tatsächlich 496 erhalten wurden.

Das Verhältnis $\frac{496}{661}$ wird als maßgebend für die

Ausbeute angesehen. Ähnliche Betrachtungen findet man bei Muthmann²⁾, Brode³⁾. Diesen Berechnungsmethoden liegt offenbar die Uebertragung der rein thermischen Auffassung auf die ganze Gasmasse zugrunde; sie ist jedoch bedeutungslos, denn einmal wird, je nach der Geschwindigkeit des Absaugens, die (thermische) Temperatur des Gasgemisches, der Prozentgehalt, und damit auch der Wirkungsgrad ein anderer, andererseits kann die Technik die hohen (thermischen) Temperaturen (2500° bis $3500^\circ C$.), mit denen gerechnet wird, gar nicht brauchen, schon wegen der mit solchen thermischen Temperaturen verbundenen Schwierigkeiten (Isolationsfragen, Beanspruchung des Materials usw.).

Versucht man andererseits die thermische Anschauung der NO -Bildung auf die Elementarteilchen und Gasionen zu übertragen, so kommt man auf neue Schwierigkeiten, auf die

1) Bei den Versuchen in großem Maßstabe von Birkeland (siehe Birkeland: On the Oxydation of atmosph. N in electric arcs 1906) betrug die Leistung pro Ofen 500 Kilowatt, die entsprechende Luftmenge 25000 Liter pro Minute, die Austrittstemperatur der Gase aus dem Ofen etwa $700^\circ C$. Die mittlere spez. Wärme für 1 cbm Gas, reduziert auf 0° und 760 mm Hg, beträgt zwischen 0° und $t^\circ C$:

$$c = 0,294 + 0,000238 t.$$

Unter Vernachlässigung der Vorwärmung, sowie aller Verluste, inklusive Bildungswärme für NO , erhält man als Äquivalent dieser 500 Kilowatt eine mittlere (thermische) Erwärmung der gesamten Gasmasse von 25000 Liter/Min. um $920^\circ C$. Hiervon sind als Minimum abzuziehen für Elektrodenkühlung, negative Bildungswärme des NO usw. 10 %, so daß die Gasmasse etwa auf $830^\circ C$ erwärmt würde. Rechnet man als ganz rohe, obere Grenze für die Vorwärmung $420^\circ C$, so kommt man auf eine (thermische) Mitteltemperatur von $1250^\circ C$ im Entladungsraum; die Bildungsgeschwindigkeit des NO aus N und O ist dabei noch äußerst

langsam. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt jedoch diese Mitteltemperatur bedeutend tiefer, da man sonst annehmen müßte, daß die Gase bis zum Verlassen des Ofens an die Ofenwandungen Wärme abgeben, welche einer Temperaturniedrigung um $550^\circ C$ entspricht. Die Ofenwände geben ihrerseits diese Wärme größtenteils an die frisch zuströmende Luft ab.

1) Grau und Ruß: Experimental-Untersuchungen, Wien 1906.

2) Muthmann (Z. d. V. Deutsch. Ing. 1906, 1169) geht von Luft aus mit 2 % Volumanteil NO , welcher im Gleichgewichtszustand eine Temperatur (thermisch) von $T = 2600^\circ$ entspricht. Er berechnet, unter Berücksichtigung der negativen Bildungswärme des NO , welche Energie nötig ist, um eine bestimmte Luftmenge auf diese (thermische) Temperatur zu erhitzen, um das entsprechende Quantum NO zu erhalten, und vergleicht die so erhaltene Zahl mit der experimentell gefundenen.

3) Brode: Oxydation des Stickstoffs, S. 23, 1903.

wir jetzt näher eingehen müssen, obgleich eine zahlenmäßige Verfolgung der Verhältnisse unmöglich ist.

In einem Gasraum von bestimmtem Druck, in dem die Entladung vor sich geht, ist die Zahl und die freie Weglänge der Gasionen abschätzbar, die Feldverteilung meistens gegeben. Diese Gasionen werden in kürzester Zeit aufgehalten, sie kommen mit neutralen Gasteilchen zum Stoß. Bei jedem Stoß wird ein Teilchen von hoher (elektrischer) Temperatur mit einem solchen viel niedrigerer Energie (thermischer Temperatur) in Wechselwirkung treten, das Ergebnis wird im Durchschnitt einen Ausgleich der Energie auf beide ergeben. Indem der stoßende und der gestoßene Teil auf weitere Teilchen in ihrer Nachbarschaft stoßen, bilden sich um den Hemmungspunkt herum Gebiete aus, in denen eine immer größere Zahl von Teilchen eine zwar noch hervorgehobene, aber immer weniger ausgezeichnete, kinetische Energie besitzen, bis schließlich im Grenzfall sich die abgegebene Energie auf die ganze Gasmasse verteilt, sich in einen Zuwachs an gewöhnlicher (thermischer) Temperatur verwandelt hat.

Betrachten wir daraufhin die van't Hoff'sche Gleichung über Gleichgewichtskonzentration, welche sich auf das Massenwirkungsgesetz aufbaut: dieses Gesetz ist seiner Natur nach ein Integralgesetz, es setzt eine große Anzahl benachbarter Teilchen voraus, welche die gleichen Eigenschaften besitzen. Dies ist jedoch, wie ausführlich geschildert, hier nicht der Fall. Wir haben einen kontinuierlichen Uebergang von einzelnen, stets wechselnden Punkten höchster (elektrischer) Temperatur bis zu der großen Masse der Teilchen, welche über die mittlere (thermische) Temperatur nicht hinauskommen. Es dürfte recht schwer fallen, anzugeben, von welchem Gebiet an die Nernst'schen Bestimmungen angewendet werden können. Das Gesetz der Gleichgewichtskonzentration wird infolgedessen auch nur angenähert gelten.

Je kleiner die Zahl der um den Hemmungspunkt in Mitleidenschaft gezogenen Teilchen ist, um so bedenklicher wird natürlich die Anwendung irgend eines Gleichgewichtsgesetzes sein. Hierdurch wird eine exakte Behandlung des Gegenstandes einstweilen unmöglich gemacht. Eine Differenzierung des Gesetzes wird später nötig sein, wenn einmal unsere ganzen Kenntnisse über diese Vorgänge größer, insbesondere die experimentellen Werte besser festgelegt sind. Hierzu kommt noch, daß mit wachsender Größe der hervorgehobenen Gruppen sich auch die Geschwindigkeit der Energieabgabe ändert; infolge der damit verbundenen Aenderung der Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit des *NO* treten neue Schwierigkeiten auf.

Man kann sich auf den Standpunkt stellen, daß die kinetische Energie der Gasionen ziemlich gleichgültig ist, insofern, als es nach der Uebertragung der thermischen Anschauung auf Elementarteilchen lediglich auf die Erhitzung einer größeren Zahl von Gasteilchen auf (elektrische) Temperaturen von etwa 4000° ankommt¹⁾. Auf welche Weise diese elektrische Temperatur erreicht wird, ist ziemlich indifferent. Nehmen wir an, daß nur ein kleiner Teil der Gasmasse auf eine sehr hohe (elektrische) Temperatur von etwa 4000° erhitzt wird, während die ganze übrige Gasmasse nur dazu da ist, um ein möglichst schnelles Abschrecken der hocherhitzten Gase zu bewirken²⁾, so erhält man tatsächlich einen Wirkungsgrad von 50 bis 70% ³⁾, ein

1) Die Annahme einer in dieser Gegend liegenden Temperatur ist deshalb angebracht, weil von 4000 bis 5000° aufwärts auf einen längeren Bereich die Konzentration an *NO* ziemlich proportional zur absoluten Temperatur wächst, falls überhaupt eine so weitgehende Extrapolation der Gleichgewichtskonzentration als Funktion der Temperatur statthaft erscheint (Dissoziationserscheinungen!).

2) Diese Anschauung ist unter anderen von von Lepel, Ann. d. Phys. **46**, 322 (1892); Fr. Foerster, Z. f. Elektroch. 1906, 537; Birkeland, l. c. S. 17; Brion, Z. f. Elektroch. 1907, 785; Physik. Zeitschr. 1907, 798, vertreten worden.

3) Die früher mitgeteilten, übertrieben hohen Angaben über die Ausbeute sind hierbei nicht berücksichtigt. Bei Annahme einer elektrischen Erhitzung der Gase auf $T = 4000^{\circ}$ kommt man durch Extrapolation der Nernst'schen Zahlen auf eine Ausbeute von etwa 115 g *HNO*₃ pro Kilowattstunde, während tatsächlich Birkeland etwa 70 g erhielt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik soll noch etwas höher gekommen sein. Bei meinen (noch nicht veröffentlichten) Versuchen mit rotierendem Lichtbogen und größeren Elektroden bin ich auf 63 g gekommen.

Da übrigens die Energiemenge pro Kubikzentimeter, die Zeit des Verbleibens der Gase im Entladungsraum von derselben Größenordnung sein dürfte, die Zerstäubung des Bogens bei den verschiedenen Anordnungen in ähnlicher Weise vor sich geht, so werden auch die gewonnenen Konzentrationen und Ausbeuten ungefähr dieselben sein. Birkeland benutzte Oefen von 500 Kilowatt, schickte 25000 Liter Luft (auf 0° 760 mm *Hg* reduziert) in der Minute durch; der Entladungsraum hatte 10 cm Stärke (im Mittel) und 1,4 m im Durchmesser; daraus ergibt sich eine elektrische Leistung pro Kubikzentimeter des Entladungsraumes von 0,3 Watt. Wird die mittlere, thermische Temperatur der Gase im Ofen zu 1250° C. angenommen, so kommt man auf eine Zeitdauer von 0,075 Sekunden für das Verbleiben derselben im Entladungsraum. Zu ähnlichen Resultaten kommt man beim Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Nehmen wir in Ermangelung von direkten Angaben seitens der Firma einen inneren Rohrdurchmesser von 15 cm an, Höhe 3 m, elektrische Leistung 300 Kilowatt, Luftgeschwindigkeit von 250 Liter-Sekunden; man erhält dann für die elektrische Leistung 0,57 Watt pro Kubikzentimeter und die Zeitdauer des Verbleibens der Gase im Entladungsraum von 0,04 Sekunden, Zahlen, die mir möglich erscheinen.

Bezeichnet man jedoch unter Wirkungsgrad das Verhältnis der zur Bildung von *NO* aufgewendeten Wärme zur hineingeschickten elektrischen Energie, so kommt

Zeichen, daß diese Anschauungsweise mit einiger Annäherung statthaft ist, zumal, wenn man die bei diesen (elektrischen) Temperaturen auftretenden enormen Zersetzungsgeschwindigkeiten berücksichtigt.

Daß jedoch diese Anschauungen auf elektrische Entladungen von sehr geringer Dichte nicht ohne weiteres übertragen werden dürfen, zeigen die Versuche von Warburg und Leithäuser mit Glimmentladung. Qualitativ haben die Resultate nichts Ueberraschendes; nur muß man sich — die hohe, elektrische Temperatur der Gasionen einmal vorausgesetzt — über die geringe Ausbeute wundern. Warburg erhielt etwa 3 g HNO_3 pro Kilowattstunde, bei 0,01 Volumenprozent an Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Wenn auch die Spannung an dem eigentlichen Entladungsapparat kleiner war, als die gemessene (eine Funkenstrecke war vorgeschaltet, gemessen wurde die Gesamtspannung), so wird dadurch die Größenordnung der Ausbeute nicht geändert. Bei 200° C. scheint wohl die Stromausbeute sehr stark, jedoch die Ausbeute auf Kilowattstunden bezogen, wegen des gleichzeitigen starken Abfallens der Spannung, nur in unbedeutendem Maße abzunehmen. Auf jeden Fall wäre es äußerst interessant, zu wissen, wie sich die Verhältnisse (Ausbeute, Konzentration an NO -Verbindungen) mit der Stromdichte und Luftgeschwindigkeit ändern. Auch eine Untersuchung über die maximal mögliche Konzentration bei stagnierender Luft würde uns vielleicht weiteren Aufschluß über das merkwürdige Verhalten bei Glimmentladung geben. Denn nach der erweiterten thermischen Anschauung wäre gerade bei der Glimmentladung wegen des ausgezeichneten Temperaturgefälles sehr hohe NO -Konzentration zu erwarten, falls nur die Durchströmungsgeschwindigkeit klein genug gewählt wird, da ja chemischer Wiederverfall der gebildeten Stickstoffoxyde nicht zu erwarten ist¹⁾. Daraus, daß jedoch diese hohen Konzentrationen offenbar nicht erhalten werden, kann man indirekt auf die Unzulässigkeit der zuerst ausgesprochenen Annahme zurückschließen.

Weniger merkwürdig scheinen mir jedoch die Versuche von Haber und Koenig und von Koenig (l. c.) zu sein. Nach dem früher Gesagten ergibt sich ohne weiteres, daß eine Steigerung der Temperatur der Gasionen durch

Druckerniedrigung möglich erscheint; es fragt sich nur, ob die mittlere freie Weglänge schneller steigt, als der Potentialgradient abnimmt. Es muß irgendwo das Produkt PI ein Maximum haben. Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Temperatur der Gasionen und der maximal möglichen NO -Konzentration erscheint allerdings nach den früheren Betrachtungen sehr kompliziert. Haber und Koenig haben unter anderem das sehr interessante Resultat gefunden, daß bei ihrer Versuchsanordnung und bei einem Druck von etwa 100 mm Hg -Säule die Konzentration an gewonnenem NO mit der Stromstärke, wenigstens innerhalb eines gewissen Bereiches, steigt¹⁾. Ob bei den kleinsten Stromstärken (70 Milliampere) die Verhältnisse sich bereits denen der Glimmentladung nähern, wäre noch besonders zu untersuchen. Es wäre sehr zu wünschen, daß größere Versuchsreihen, unter möglicher Variation von nur einer Variablen, veröffentlicht würden, da die bis jetzt bekannten Daten wegen des Wechsels der Gefäßform, Luftgeschwindigkeit, Stromstärke, Elektroden nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können.

Zusammenfassung.

Die Anwendung der Ionentheorie auf elektrisch temperierte Gase ergibt Energiezentren von höchster kinetischer Energie mit allmählicher Abstufung nach unten. Die unmittelbare Übertragung der thermischen Vorstellung der NO -Bildung aus N und O auf elektrische Gasentladung erscheint schwierig; denn einmal ergibt die resultierende Gesamterwärmung der Gasmasse für die NO -Bildung meist weit niedrigere Werte, als die tatsächlich gefundenen,

1) Bei geringen Stromstärken ist eine bessere Abschreckung der hochoverhitzten Gase durch diejenigen Gasteile zu erwarten, die an der jeweiligen Stromleitung nicht Teil nehmen. Selbstverständlich sind hierbei die Luftgeschwindigkeiten so gering, daß man keine Trübung der Verhältnisse durch mitgerissene, überschüssige, unaktivierte Luft zu befürchten hat. Die im Vergleich mit den technischen Ausbeuten gewonnenen, unverhältnismäßig hohen Konzentrationen sind übrigens größtenteils darauf zurückzuführen, daß die elektrische Energie im Verhältnis zum Volumen und zur Luftgeschwindigkeit äußerst groß war. Die Ausbeuten an HNO_3 pro Kilowattstunde sind deshalb auch sehr niedrig. Bei Annahme von 100 mm Hg und einer Luftgeschwindigkeit von 8 Liter pro Stunde (auf 760 mm Hg und 0° reduziert), erhält man (Dissertation Koenig, Versuch 162 bis 164) bei Gefäß III ein Verbleiben der zu aktivierenden Gase in der Entladungssphäre von 0,06 Sekunden, wenn man auf die Temperaturerhöhung keine Rücksicht nimmt; falls man eine (thermische) Mitteltemperatur der Gase im Entladungsraum von $T = 3000^\circ$ annimmt, so kommt man auf eine Zeitdauer von rund 0,006 Sekunde. Dafür ist jedoch die Leistung pro Kubikzentimeter äußerst hoch, sie beträgt etwa 200 Watt (die Leistung ist nicht angegeben, sondern nur die Spannung und Stromstärke) bei 90 mm Hg oder etwa 1500 Watt auf 760 mm Hg reduziert.

man auf einen Wirkungsgrad von der Größenordnung von 1 %!

1) Für die maximal mögliche Konzentration bei stagnierender Luft scheint die Form der Gasentladung von sehr großer Bedeutung zu sein. Während man z. B. beim eigentlichen Flammenbogen leicht 5 bis 6 % NO erhält (Brode, l. c.), erzielte ich mit dem zerstäubten Lichtbogen allerhöchstens 2,5 % (Brion, l. c.). Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Die Ursache dieser Erscheinung ist mir einstweilen unklar.

andererseits basieren alle thermischen Anschauungen auf der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes, welches seiner Natur nach ein Integralgesetz ist, d. h. eine große Zahl benachbarter Teilchen von gleicher Beschaffenheit voraussetzt. Dies ist aber meistens bei elektrischen Entladungen nicht der Fall; je geringer die Zahl der von den Energiezentren gleichmäßig beeinflussten Teilchen, d. h. je geringer die Stromdichte ist, um so bedenklicher erscheint die Anwendung irgend eines Gleichgewichtsgesetzes.

Tatsächlich ergibt die Uebertragung der thermischen Anschauung auf eine größere Zahl von Masseteilchen, welche elektrisch auf etwa 4000° erhitzt werden, bei größeren Energie-

mengen mit den experimentell gewonnenen Resultaten leidlich übereinstimmende Werte, während bei sehr geringen Stromdichten (Glimmentladung) diese Vorstellung zu falschen Schlüssen führen würde¹⁾.

(Eingegangen: 6. April.)

¹⁾ In ihren letzten Arbeiten haben Warburg und Leithäuser neben O_3 , N_2O_5 bei der Glimmentladung in den Siemensschen Ozonröhren nunmehr auch N_2O gefunden; diese Tatsache spricht sehr dafür, daß neben der hohen Temperatur noch andere -- eventuell photochemische -- Einflüsse für die Aktivierung des N von einer, wenn auch quantitativ geringen, gewissen Bedeutung sein können, da eine Bildung von N_2O auf thermischem Weg wegen seines Zerfalles schon bei mäßiger Temperatur unwahrscheinlich erscheint (siehe Warburg und Leithäuser, Sitzungsber. der königl. preuß. Akad. der Wissensch. 6 (1908).

ZUR FRAGE DER BESTIMMUNG DER H' -IONENKONZENTRATION DURCH INDIKATOREN.

Von Prof. Dr. Leonor Michaelis und Dr. Peter Rona.

(Aus den Laboratorien des Städtischen Krankenhauses am Urban, Berlin)¹⁾.

An Stelle der immerhin komplizierten Bestimmung der H' - bzw. OH' -Ionenkonzentration von Lösungen mittelst der Gasketten hat neuerdings Friedenthal²⁾, sowie Saleßki³⁾ und Fels⁴⁾ in Vorschlag gebracht, eine Skala der H -Ionenkonzentration durch Bestimmung des Umschlagpunktes von Indikatoren festzulegen. Die Eichung dieser Skala kann man nach den genannten Autoren in der Weise herstellen, daß man einen jeden Indikator für seinen Umschlagpunkt eicht. Bei Indikatoren mit viel Uebergangsstufen kann man aber auch an einem einzigen Indikator eine ziemlich umfangreiche Skala herstellen. Besonders gut gelingt dies mit Kongorot. Zahlenmäßige Angaben darüber zu machen, ist überflüssig, denn die Skala ist in jedem Augenblick leicht durch Herstellung geeigneter Salzsäureverdünnungen reproduzierbar. Will man den H -Ionengehalt einer Flüssigkeit bestimmen, so braucht man nur durch Kolorimetrie diejenige Salzsäureverdünnung zu bestimmen, die dieselbe Farbe mit Kongorot gibt wie die zu prüfende Flüssigkeit. Diejenigen H -Ionenkonzentrationen, die zu ihrer Reproduktion wegen allzugroßer Nähe des Neutralpunktes besonderer Kunstgriffe bedürfen, kommen hier nicht in Betracht, weil die gut unterscheid-

baren Nuancen des Kongorot erst bei höheren Aziditäten beginnen.

Nun hat aber das Kongorot eine Eigentümlichkeit, welche für die Frage der Bedeutung des Farbumschlages der Indikatoren ein allgemeineres Interesse besitzt und die Richtigkeit der kolorimetrischen Ionenbestimmungen stark beeinträchtigt.

Wenn man nämlich eine sehr verdünnte Lösung einer beliebigen Säure, welche eine H -Ionenkonzentration von 0,01 bis 0,0005 n. enthält, mit Kongorot versetzt, so entsteht eine blauviolette Färbung, die sich dem maximalen Umschlag des Kongorot in stark sauren Lösungen, einem reinen Blau, je nach der Säurekonzentration mehr oder weniger nähert. Wenn man eine solche Lösung nun mit geeigneten Mengen eines beliebigen, nicht nur eines mit der Säure gleichionigen, Salzes versetzt, so ändert sich die Farbe des Kongorot deutlich nach Rotviolett oder fast Rot. Es hat also den Anschein, als sei die H -Ionenkonzentration durch den Zusatz des Neutralsalzes zurückgegangen. Es fragt sich nun, ob das Kongorot auch bei Gegenwart von Salzen anwendbar ist, mit anderen Worten, ob eine Zurückdrängung der H -Ionen durch Neutralsalze es ist, die den Farbumschlag in unserem Falle hervorruft, oder ob die Skala des Kongorot bei Gegenwart von Neutralsalzen trügerische Werte gibt.

Um diese Verhältnisse näher zu prüfen, stellten wir zunächst den Grad dieser scheinbaren Zurückdrängung der H -Ionenkonzentration durch Neutralsalze in folgender Weise fest. Eine 0,05 n. Essigsäurelösung wurde mit Kongorot

¹⁾ Ausgeführt mit Hilfe der Jagor-Stiftung der Stadt Berlin.

²⁾ Zeitschr. f. allgemeine Physiologie 1, 56 (1901); 4, 44 (1904); Z. f. Elektroch. 10, 113 (1904); vergl. auch Salm 57, 471 (1907).

³⁾ Z. f. Elektroch. 10, 204 (1904).

⁴⁾ Z. f. Elektroch. 10, 208 (1904).