ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 23.

**1. Über die Oxydation des Stickstoffs
bei der Wirkung der stillen Entladung auf
atmosphärische Luft;**

von E. Warburg und G. Leithäuser.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 52. Die teilweise Ozonisierung des Luftsauerstoffs durch die stille Entladung ist von einer teilweisen Oxydation des Luftstickstoffs begleitet. In einer früheren Mitteilung haben wir die ganze Menge der entstandenen nitrosen Gase bestimmt.¹⁾ Es handelt sich jetzt weiter um die Art des gebildeten Stickoxyds.

Hautefeuille und Chappuis²⁾ haben entdeckt, daß durch die stille Entladung in trockenen Stickstoff-Sauerstoffgemischen neben dem Ozon ein gasförmiger Körper entsteht, welcher durch sein Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet scharf charakterisiert ist. Sie gelangen zu der Ansicht, daß dieser Körper, für welchen sie die Formel N_2O_6 finden³⁾ und welchen sie Übersalpetersäure (acide pernitrique) nennen, das primäre, durch die elektrische Entladung gebildete Stickoxyd sei.

Doch liegt die Möglichkeit vor, daß außerdem andere Stickoxyde, welche im sichtbaren Gebiet kein Absorptionsspektrum zeigen, gleichzeitig entstehen. Wir haben zunächst die Bildungsweise und die Eigenschaften jenes neuen Körpers, welchen wir den Körper *Y* nennen wollen, näher in Betracht gezogen.

§ 53. Es ergab sich bald, daß es zur Darstellung von *Y* der stillen Entladung nicht bedarf, daß dieser Körper vielmehr durch Einwirkung von trockenem Ozon irgendwelcher Her-

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. 20. p. 743. 1906.

2) P. Hautefeuille u. J. Chappuis, Compt. rend. 92. p. 80. 1881.

3) Dieselben, Compt. rend. 94. p. 1112 u. 1306. 1882; Ann. de l'école normale sup. (3) 1. p. 103. 1884; l. c. (2) 11. p. 166. 1882.

kunft auf N_2O_5 leicht erhalten wird. Fig. 1 zeigt den von uns benutzten Apparat. N_2O_4 entwickelt durch Erhitzen von Bleinitrat im Sauerstoffstrom, getrocknet durch P_2O_5 , wird in dem U-Rohr *A* bei -79° zu einem weißen schneeartigen Körper kondensiert. Ein Pfropf von Glaswolle bei *h* verhindert das Mitreißen von Tröpfchen durch den Gasstrom.

Fig. 1.

Man erwärmt das N_2O_4 auf 18° , wobei es flüssig wird, und läßt es in einem langsamen, durch einen Hahn regulierbaren Sauerstoffstrom zu möglichst konzentriertem Ozon hinzutreten. Bei *a*, wo N_2O_4 und O_3 sich mischen, verschwindet unter starker Wärmeentwicklung die braune Farbe des NO_2 als Zeichen für die Bildung des N_2O_5 . Zur völligen Ausnutzung des Ozons reguliert man die Geschwindigkeit des N_2O_4 -Stromes so, daß die braune Farbe bei *a* gerade verschwindet. In *B* sammelt sich bei -79° das N_2O_5 als weißer Schnee. Die Darstellung des N_2O_5 durch Oxydation des N_2O_4 mittels Ozon ist bereits von Helbig¹⁾ angegeben.

1 Mol N_2O_5 soll mit Wasser 2 Mol HNO_3 geben. Um dies und dadurch den Grad der Reinheit des N_2O_5 zu prüfen, kondensierten wir das N_2O_5 in einem kleinen U-Rohr, das abgeschmolzen und alsdann gewogen wurde, ließen in der Kälte langsam durch die eine unter Wasser abgebrochene Spitze

1) Dem. Helbig, Atti Lincei (5) 12. p. 211. 1903.

Wasser eintreten, bestimmten die erhaltene HNO_3 -Menge durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge und Methylorange, und wogen endlich das leere **U**-Rohr mit der abgebrochenen Spitze. Wir fanden in zwei Versuchen:

Vers. Nr.	Gewicht N_2O_5	Mol N_2O_5	$\text{NaOH } \frac{1}{10}$ ccm	Mol HNO_3	$\frac{\text{Mol } \text{N}_2\text{O}_5}{\text{Mol } \text{HNO}_3}$
1	0,343	0,00318	59,2	0,00592	0,537
2	0,2119	0,00196	37,67	0,00377	0,520

Das gefundene Gewicht des N_2O_5 ist also etwas zu groß (vgl. § 59).

Bringt man nun das Reservoir *B* mit dem N_2O_5 auf eine Temperatur von $0-20^\circ$, je nach dem gewünschten Dampfdruck, und leitet einen Ozonstrom darüber weg in ein Rohr *R* von etwa 30 cm Länge, das durch aufgekittete Glasplatten verschlossen ist, so zeigt dieses Rohr das Absorptionsspektrum von *Y*. Das von uns benutzte Ozon stammte in der Regel aus einer Siemensschen Röhre; doch lieferte elektrolytisches Ozon das gleiche Ergebnis.

Ist *Y*, als eine Stickstoff-Sauerstoffverbindung betrachtet, mit O_3 und N_2O_5 im Dissoziationsgleichgewicht — was nicht feststeht —, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration von *Y* der Konzentration jener beiden Körper proportional sein; daß sie mit diesen Konzentrationen wächst, lehrt die Erfahrung.

§ 54. Im folgenden verzeichnen wir die Wellenlängen in $\mu\mu$ des von uns durch ein Rowlandsches Gitter dargestellten Absorptionsspektrums von *Y*. Das 70 cm lange Absorptionsrohr enthielt bei der Reihe 1 viel N_2O_5 (Partialdruck des N_2O_5 13,7 mm, des O_3 76 mm), bei der Reihe 2 nur wenig. Das Absorptionsspektrum kam in beiden Fällen stark zum Vorschein, im zweiten Fall erst nach Erwärmen des Rohres auf etwa 60° (§ 56); die von Chappuis¹⁾ sowie die von E. Ladenburg und E. Lehmann²⁾ gemessenen Wellenlängen sind beigefügt.

1) J. Chappuis, Ann. de l'école normale sup. (2) 11. p. 169. 1882.

2) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. 21. p. 305. 1906.

Chappuis	Ladenburg u. Lehmann	Warburg u. Leithäuser	
		1	2
668—665	670—667	662—660	664—660
639	638	637,6	637
632—628	628	629—625	630—626
628—625	622	623—622	624—622
617		613	613
606	610	604	604
598		596	597
590—588,5		589	589
		581	581
		559	559
		547	546
		536	536
		528	529
			521
			513

Die Wellenlänge des ersten Streifens fanden wir hiernach merklich kleiner als die anderen Beobachter; doch ergab sich mit unserem Apparat die Wellenlänge der benachbarten roten Wasserstofflinie richtig zu 656.

Außer den verzeichneten Linien sieht man noch eine größere Anzahl von schwachen Linien im Grün. Chappuis, welcher mit einem Rohr von 2 m Länge beobachtete, gibt nur die ersten acht Streifen an; die Herren Ladenburg und Lehmann, welche ein Rohr von 1 m Länge benutzten, erwähnen nur die fünf ersten Streifen. Man darf daraus schließen, daß wir den Körper *Y* in einer höheren Konzentration als die früheren Beobachter unter Händen hätten.

§ 55. Das Spektrum von *Y* verschwindet, wie schon Hautefeuille und Chappuis fanden, mit der Zeit, wobei zuerst die Linien im Grün, zuletzt die starken Linien im Rot verblassen. Wir haben zuerst festgestellt, daß mit dem Spektrum von *Y* auch das Ozon verschwunden ist. Zu dem Ende leiteten wir das Gas über das Spektralrohr, in welchem das Spektrum von *Y* stark zum Vorschein kam, erst in eine Wasser-, dann in eine Jodkaliumvorlage. In letzterer konnte das Ozon bestimmt werden, da durch die erstere N_2O_5 zurückgehalten wurde. Wir fanden in einem Volumen des Gases gleich dem Volumen des Spektralrohres 10,9 mg Ozon. Hierauf wurde

das Spektralrohr abgeschlossen. 26 Minuten später war das Spektrum von Y verschwunden, und als der Inhalt des Rohres durch die Vorlagen getrieben ward, fanden wir 0,05 mg, also eine verschwindende Menge Ozon. Es ist uns nicht gelungen, Y von O_3 zu trennen.

Das schnelle Verschwinden des O_3 erklärt sich dadurch, daß N_2O_5 unter Bildung von N_2O_4 zerfällt, dieses aber durch das Ozon wieder zu N_2O_5 aufoxydiert wird, ein Vorgang, dessen Endergebnis der Zerfall des Ozons ist. Erst wenn dieses verschwunden ist, fängt das für sich instabile N_2O_5 an, unter Bildung von N_2O_4 bez. NO_2 zu zerfallen, wobei das Gas bräunlich wird und das bekannte Absorptionsspektrum des NO_2 zeigt. Bei dem beschriebenen Versuch verschwand das Spektrum von Y in 26', bei den Versuchen von Hautefeuille und Chappuis hingegen erst in 24–48 Stunden. In der Tat verschwindet erfahrungsgemäß das Spektrum von Y um so schneller, je höher der Gehalt des Gasgemisches an N_2O_5 ist, also unter Umständen um so schneller, je stärker das Spektrum ursprünglich auftritt. Diese Tatsache erklärt sich, indem der Zerfall des Ozons nach dem oben Gesagten um so schneller erfolgen muß, je größer die Konzentration des N_2O_5 ist.

§ 56. Nach Hautefeuille und Chappuis verschwindet Y schneller, wenn man die Temperatur erhöht. Wir haben außerdem eine andere Wirkung der Temperatur bemerkt. Wenn nämlich Y bei großer O_3 - und kleiner N_2O_5 -Konzentration entsteht, dann nimmt die Intensität des Spektrums von Y bei Temperaturerhöhung auf etwa 60° sehr erheblich zu. Die Temperaturerhöhung bewirkten wir durch elektrische Heizung einer das Versuchsrohr auf Asbestunterlage umgebenden Nickelspule. Bei zu großer N_2O_5 -Konzentration kann die beschriebene Wirkung durch die erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit von N_2O_5 und O_3 verdeckt werden.

Hier ist nun die Frage aufzuwerfen, ob aus der Verstärkung des Absorptionsspektrums auf eine Erhöhung der Konzentration von Y mit steigender Temperatur zu schließen ist.

Das bekannteste Beispiel des Einflusses der Temperatur auf die Absorption eines Gases ist der Fall des Stickstofftetroxyds, dessen Absorption nach Brewsters¹⁾ Entdeckung

1) D. Brewster, Phil. Mag. (3) 8. p. 384; Pogg. Ann. 38. p. 54. 1836.

mit steigender Temperatur erheblich wächst. Roscoe und Thorpe¹⁾ sowie Hasselberg²⁾ fanden, daß die Absorption des Bromgases ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt, wobei Hasselberg feststellte, daß die Lage der Absorptionslinien zwischen -20° und $+70^{\circ}$ von der Temperatur unabhängig ist.

Dagegen nimmt nach Hautefeuille und Chappuis³⁾ die Absorption des Ozons mit *sinkender* Temperatur zu.

Was den Fall des Stickstofftetroxyds (N_2O_4) betrifft, so ist bekanntlich dieser Körper teilweise in NO_2 dissoziiert, wobei der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur wächst. Die Absorption rührt nun nach Salet⁴⁾ nur von NO_2 her, indem N_2O_4 farblos ist. In der Tat fand Salet unter dieser und den weiteren Annahmen, daß die Absorption des NO_2 von der Temperatur unabhängig und der Konzentration proportional ist, durch kolorimetrische Versuche den Dissoziationsgrad mit der Dissoziationstheorie im Einklang.

Ob im Fall des Broms und Ozons die Temperaturänderung eine chemische Änderung hervorbringt, scheint eine offene Frage zu sein, welche vielleicht durch Dichtebestimmungen zu entscheiden ist.

Das Verhalten des Körpers *Y* gegen Temperaturänderung erinnert sehr an das Verhalten des N_2O_4 und scheint insofern eine Konzentrationsänderung der färbenden Substanz anzuzeigen.

§ 57. Kühlt man das *Y* enthaltende Gasgemisch unter die Zimmertemperatur ab, so verblaßt das Absorptionsspektrum und ist bei -79° jedenfalls verschwunden, wobei ein weißer Schnee an den Wänden des Rohres sich niederschlägt. Bei diesen Versuchen befand sich das Kältebad entweder in einem das Spektralrohr umgebenden Mantel oder in einem Vakuummantelgefäß, in welches man das in diesem Fall an den Enden verschmolzene Spektralrohr eintauchte. Es wurde nun 1. bei

1) H. E. Roscoe u. T. E. Thorpe, Phil. Trans. 167. p. 209. 1877.

2) B. Hasselberg, Kon. Sv. Vet. Akad. Handl. 24. Nr. 3. p. 50. 1890.

3) P. Hautefeuille u. J. Chappuis bei J. Chappuis, Ann. d. l'école normale sup. (2) 11. p. 159. 1882.

4) P. Salet, Fortschr. d. Physik 1868. p. 51.

—79° das Ozon durch einen Sauerstoffstrom verdrängt, darauf das Versuchsrohr abgeschlossen und wieder auf die Zimmertemperatur gebracht. Dabei verdampfte der vorhin niedergeschlagene feste Körper, aber das Spektrum von *Y* kam auch nicht andeutungsweise wieder zum Vorschein; 2. wurde bei diesem Versuch der Sauerstoffstrom in ein zweites auf der Zimmertemperatur gehaltenes Spektralrohr geleitet. Auch in diesem wurde von dem Spektrum von *Y*, selbst beim Erhitzen, nichts bemerkt.

Aus 2. folgt, daß *Y* bei —79° im Gaszustand nicht in merklicher Konzentration existiert. Aus 1. folgt, daß *Y* nach der beschriebenen Behandlung auch im Kondensat sich nicht vorfindet, welches mithin N_2O_5 ist. Ob *Y* schon durch die Abkühlung auf —79° oder erst durch Ozonentziehung mittels des O_3 -Stromes zum Zerfall gebracht wurde, läßt sich nicht mit voller Sicherheit sagen. Doch spricht das allmähliche Verblassen des Spektrums bei der Abkühlung in Verbindung mit § 56 für die erstere Alternative.

§ 58. Hindurchleiten des *Y* enthaltenden Gasgemisches durch P_2O_5 oder H_2SO_4 brachte das Spektrum von *Y* zum Verschwinden, Hindurchleiten durch HNO_3 (spez. Gew. 1,54) ließ es, wenn auch geschwächt, bestehen, um so deutlicher, je länger durchgeleitet wurde. Im letzteren Fall braucht *Y* nicht durch die Säure hindurchzugehen, sondern kann sich hinter der Vorlage aus O_3 und N_2O_5 aufs neue bilden. Nach dem Hindurchleiten des Gasgemisches zeigte die Säure das Spektrum von *Y* nicht, auch nicht die Flüssigkeit an einer Platinanode in HNO_3 (spez. Gew. 1,54) nach längerer Elektrolyse.

§ 59. Bringt man zu dem *Y* enthaltenden Gasgemisch Wasser hinzu, so verschwindet das Spektrum von *Y*, zugleich tritt eine Druckverminderung ein, welche gemessen werden kann. Das Versuchsrohr *R* (Fig. 2), umgeben von dem Mantel *M*, war 50 cm lang. Aus dem geteilten Rohr *H* kann durch den Hahn *h* Wasser zugelassen werden. Mit *R* kommuniziert das ganz aus Glas geblasene, bei *F* angeschmolzene Aneroid *A*; die Bewegungen von dessen sehr dünner Verschußplatte werden durch Fernrohr und Skale beobachtet, 1 Skt. entsprach bei kleinen Ausschlägen 0,1 mm Quecksilber. Der Druck in der luftdicht aufgesetzten Kammer *P*, gemessen durch das Queck-

silbermanometer Q , wird so reguliert, daß er dem zu messenden Druck im Versuchsrohr nahe gleichkommt; nur um die sehr kleine übrig bleibende Druckdifferenz zu messen, dient das Aneroid, welches mithin im wesentlichen als Nullinstrument gebraucht wird.

Die gesuchte, von der Reaktion zwischen dem Wasserdampf und dem gasförmigen Inhalt des Versuchsrohres herrührende Druckverminderung Δp ist gleich der beobachteten

Fig. 2.

vermehrt um den Dampfdruck des Wassers¹⁾ und die aus der Volumverminderung durch das eingebrachte Wasser (5—8 ccm) entstehende Druckzunahme.

Nach dieser Bestimmung wurde der Gasinhalt des Versuchsrohres durch eine Wasservorlage hindurch ausgetrieben, das Versuchsrohr mit Wasser ausgespült und die Salpetersäure in den beiden Wassermengen durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge gemessen. 9 ccm NaOH $\frac{1}{10}$ entsprechen

$$(1) \quad m_1 = q \cdot 10^{-4}$$

1) Genau genommen, der gebildeten wässerigen Salpetersäure. Doch fanden wir den Dampfdruck über $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure bei 16° nur um ungefähr 0,6 mm kleiner als über reinem Wasser.

Mol HNO_3 . Eine Druckabnahme Δp in V ccm entspricht m_2 Mol verschwundenen Gases, wo

$$(2) \quad \Delta p = m_2 \cdot \frac{22400}{V} \cdot 760 (1 + \alpha t).$$

Aus (1) und (2) folgt

$$(3) \quad \frac{m_2}{m_1} = 0,000588 \cdot \frac{V \Delta p}{q (1 + \alpha t)}.$$

Befindet sich in dem Versuchsrohr neben O_2 nur N_2O_5 , so soll sein

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_2}{m_1} = 0,5, \\ \Delta p = 850 \cdot \frac{q (1 + \alpha t)}{V}. \end{array} \right.$$

Ist außerdem O_3 zugegen, so kann man fragen, ob die Anwesenheit von Y sich durch andere Werte von m_2/m_1 kundgibt.

Bei den folgenden Versuchen 1 und 2 enthielt das Versuchsrohr eine Mischung von N_2O_5 mit O_2 , bei dem Versuch 3 außerdem Ozon, wobei das Spektrum von Y sehr stark zum Vorschein kam. Unter m_2/m_1 stehen die nach (3), unter Δp ber. die nach (4) berechneten Werte.

Nr.	Inhalt	V	t	Δp beob.	q	m_2/m_1	Δp ber.
1	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{O}_2$	794,3	21,6°	83,0	64,8	0,554	74,8
2	„	830,3	18,7	62,2	51,9	0,547	56,8
3	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{O}_2, \text{O}_3$	830,3	21,4	75,3	60,4	0,564	66,7

Die in Nr. 1—2 auftretende Abweichung des Wertes m_2/m_1 von 0,5 entspricht dem § 53 gefundenen Ergebnis. Auch in Nr. 3 verhielt sich die Druckabnahme Δp nicht viel anders, als wenn nur N_2O_5 zugegen gewesen wäre, und läßt die Anwesenheit von Y nicht erkennen.¹⁾ Hierdurch wurde die Vermutung nahe gelegt, daß die Konzentration von Y klein sei gegen die Konzentration des N_2O_5 . Diese Vermutung wurde durch spektralanalytische Versuche im Ultrarot bestätigt.

§ 60. Wir benutzten zu diesen Versuchen ungefähr 30 cm lange, an den beiden Enden bez. durch Steinsalzlinse und -platte verschlossene Röhren. Die Strahlen einer Nernstlampe wurden durch die Steinsalzlinse auf einen Spalt konzentriert, gingen weiter durch ein Spiegelspektrometer mit Flußspat-

1) Übrigens wirkt die spontane Desozonisation dahin, Δp und damit m_2/m_1 zu verkleinern.

prisma und wurden schließlich auf einer Rubensschen Thermosäule oder auf einem Linearbolometer zu einem Spaltbilde vereinigt. Die Strommessung geschah durch ein du Bois-Rubenssches Panzergalvanometer. Das Prisma war für die Natriumlinie auf das Minimum der Ablenkung eingestellt, die Thermosäule bez. der Bolometerdraht wurde durch das Spektrum hindurchgeführt. Aus den Winkelabständen Δ von der Natriumlinie ergaben sich mittels der von Paschen¹⁾ für die Brechungsexponenten gegebenen Formel die zugehörigen Wellenlängen.

§ 61. Wir verzeichnen hierunter die Absorption in Prozenten eines 30 cm langen, mit N_2O_5 haltigem O_2 gefüllten Rohres. Die angegebenen Werte sind die Mittel aus zwei Versuchen, bei welchen die Partialdrucke des N_2O_5 42,6 bez. 59,3 mm in einem Gasgemisch von Atmosphärendruck betrug. Die Absorption des O_2 ist gleich Null gesetzt. Störend ist bei diesen Versuchen der Angriff der Steinsalzverschlüsse durch das N_2O_5 , ferner die Absorption des CO_2 um $2,7 \mu$ und $4,3 \mu$ herum bei wechselndem CO_2 -Gehalt der Luft infolge der Anwendung des festen CO_2 als Kältemittel; endlich der spontane Zerfall des N_2O_5 , welchen wir durch Beimengung von etwas Ozon zu vermeiden suchten. Gleichwohl mußten wir uns auf Beobachtungen in Intervallen von 10 zu 10' beschränken, um den Versuch zu beenden, ehe der Zerfall in N_2O_4 begann.

Δ	λ	Abs. in Proz.
1°	$2,29 \mu$	0
10'	2,66	16
20	3,01	2
30	3,29	60
40	3,56	6
50	3,80	30
2°	4,03	6
10	4,25	9
20	4,45	7
30	4,65	17
40	4,84	20
50	5,02	8
3°	5,19	14
10	5,36	30
$3^\circ 20' - 4^\circ 10'$	5,52—6,26	100
$4^\circ 20'$	6,39	43
30	6,53	52

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 299. 1901.

Fig. 3 gibt die graphische Darstellung. Man kann zwei Absorptionsgebiete unterscheiden, von denen das eine mit schwacher Absorption sich von etwa $2,5$ bis 5μ erstreckt und ziemlich scharfe Absorptionsstreifen enthält. Durch besondere Versuche, bei denen A in engen Grenzen variiert wurde, haben wir festgestellt, daß das absolute Absorptionsmaximum dieses Gebietes auf $3,29\mu$ fällt. Es lag der Verdacht nahe, daß die Absorption an der Ozonbande um $4,75\mu$ herum vom Ozon her-

Fig. 3.

Fig. 4.

rührt; doch fanden wir diese Absorption auch in ozonfreiem N_2O_5 , das freilich etwas N_2O_4 enthält (vgl. auch § 66). Das kleine Maximum bei $4,25\mu$ ist unsicher. Das zweite Absorptionsgebiet schließt sich an das erste an; die Absorption ist hier sehr stark, zwischen $5,5$ und 6μ bei der benutzten Konzentration des N_2O_5 beinahe vollständig. Versuche mit schwacher Konzentration (Partialdruck des N_2O_5 1 mm) gaben folgende in der Fig. 4, Kurve II graphisch dargestellten Resultate.

λ	5,52	5,63	5,67	5,70	5,75	5,78	5,83	5,86	5,90	5,93	5,97	6,12 μ
A	29	73	83	86	88	85	77	64	38	24	17	13 Proz.

Es handelt sich also um *einen* sehr intensiven Absorptionsstreifen mit dem Maximum der Absorption bei ungefähr $5,75 \mu$. Zur genauen Bestimmung dieses Maximums wird es nötig sein, die Methode der Minimalablenkung zu benutzen.

§ 62. Das Absorptionsspektrum des Ozons im Ultrarot ist von K. Ångström¹⁾, sowie von E. Ladenburg und E. Lehmann²⁾ untersucht worden; es ist nach den Angaben der letztgenannten Autoren in die Fig. 3 punktiert eingezeichnet. Das Absorptionsmaximum in der Bande zwischen $4,1$ und $5,6 \mu$ fanden wir in Übereinstimmung mit ihnen bei $4,75 \mu$. Wie aus der Figur ersichtlich, zeigt das von denselben untersuchte Ozon Absorption bis zu 19 Proz. in dem starken zweiten Absorptionsgebiet des N_2O_5 ³⁾; ebenfalls eine schwache Absorption von 5 Proz. am Maximum des ersten schwächeren Absorptionsgebietes des N_2O_5 . Diese Messungen wurden mit einem Rohr von 1 m Länge angestellt. Nun fanden wir in unserem 30 cm langen Rohr die Absorption des N_2O_5 bei einem Partialdruck desselben von 1 mm bei $\lambda = 5,75 \mu$ gleich 88 Proz. Ein viel kleinerer Partialdruck dieses Gases würde in einem meterlangen Rohr die von den Herren Ladenburg und Lehmann bei $5,76 \mu$ beobachtete Absorption von 13,6 Proz. hervorbringen. Hierdurch wurde die Vermutung nahegelegt, daß die von jenen Herren zwischen $5,6$ und $6,1 \mu$ beobachtete Absorption von einem N_2O_5 -Gehalt des von ihnen benutzten Ozons herrührt. Um dies zu prüfen, untersuchten wir die Absorption von Ozon aus Sauerstoff, den wir durch Erhitzen von $KClO_3$ in einem Verbrennungsrohr darstellten, über festes KOH und P_2O_5 in eine Siemenssche Röhre und von dort in das 30 cm lange Absorptionsrohr leiteten. Dieses Ozon absorbierte zwischen $5,36$ und $5,97 \mu$ nicht merklich, obgleich die Absorption bei $\lambda = 4,75 \mu$ stärker war als bei den Versuchen der Herren Ladenburg und Lehmann, nämlich 55 Proz. betrug. Dagegen fanden wir unter denselben Umständen bei $\lambda = 5,75 \mu$ eine Absorption von 57 Proz. bei Ozon aus Sauerstoff mit 1,8 Proz. Stickstoff.

1) K. Ångström, Arkiv för Mat., Astr. Och Fysik 1. p. 347. 1904.

2) l. c.

3) Auch das von Ångström untersuchte Ozon zeigt hier Absorption.

Das zu den Absorptionsversuchen der Herren Ladenburg und Lehmann benutzte Ozon war also nicht rein, und obgleich das Maximum der Absorption des N_2O_5 nach unseren Versuchen bei ungefähr $5,75 \mu$ liegt, das Maximum der Absorption des von den Herren Ladenburg und Lehmann benutzten Ozons in der fraglichen Region bei $5,94 \mu$, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, daß ihr Ozon durch N_2O_5 verunreinigt war. Da sie in ihrem Ozon Stickstoff nicht nachweisen konnten, und gleichwohl aus diesem Ozon unter gewissen Umständen ein Gas erhielten, welches die Hautefeuille-Chappuisschen Absorptionsstreifen im sichtbaren Gebiet zeigte, so nehmen sie an, daß diese Streifen einer Oxydationsstufe von O_2 angehören, die höher liegt als O_3 . Es ist nicht nötig, diese Annahme zu machen, solange nicht das Auftreten der Streifen in stickstofffreiem Ozon nachgewiesen ist.¹⁾

§ 63. Das Versuchsrohr von $29,5 \text{ cm}$ Länge beschickten wir mit O_3 und so wenig N_2O_5 , daß die Absorption desselben bei $3,21 \mu$ nicht merklich war, während doch das Spektrum von Y im sichtbaren Gebiet stark zum Vorschein kam. In solcher Konzentration absorbiert also Y bei $3,21 \mu$ nicht merklich.

§ 64. Die Absorption des N_2O_5 wurde alsdann für verschiedene Partialdrucke p_1 dieses Gases bei der Wellenlänge $3,21$, welche dem Maximum der Absorption im ersten Absorptionsgebiet nahe liegt, für das 30 cm -Rohr gemessen. Das Steinsalz wird mit der Zeit durch N_2O_5 etwas angegriffen, daher wurde vor und nach der Messung mit N_2O_5 der Galvanometerausschlag mit O_2 genommen. Da N_2O_5 bei $2,29 \mu$ noch nicht merklich absorbiert, so kann man auch, ohne das N_2O_5 zu entfernen, durch Messungen an dieser Stelle die Durchlässigkeit der Steinsalzverschlüsse kontrollieren. Es ergab sich:

p_1	8,67	19,3	40,8 mm
Abs. A	12,1	28,1	38,8 Proz.
A/p_1	1,40	1,46	0,96

Die Absorption ist bis zu $p_1 = 20 \text{ mm}$ dem Partialdruck ungefähr proportional, wächst aber bei weiterer Erhöhung des

1) Was die Dichte- und Druckmessungen der Herren Ladenburg und Lehmann unabhängig von jenen Streifen lehren, ist eine Frage, mit welcher wir uns nicht zu beschäftigen haben.

selben nur langsam weiter. Will man also aus der Änderung der Absorption auf die Änderung des Partialdruckes einen Schluß ziehen, so darf man, wenn die Methode empfindlich sein soll, den Partialdruck des N_2O_5 nicht zu hoch nehmen. Er wurde im folgenden kleiner als 19 mm gewählt.

§ 65. Nunmehr wurde der Körper Y mit viel Ozon und einer angemessenen Quantität von N_2O_5 erzeugt, so daß sein Spektrum im sichtbaren Gebiet stark zum Vorschein kam. Indem man alsdann das Versuchsrohr erwärmte, nahm die Intensität des Spektrums weiter zu, sank aber bei darauffolgender Abkühlung unter den Anfangswert. Dieses Verfahren wurde bis zum Verschwinden des Spektrums fortgesetzt und dabei stets die Absorption bei $\lambda = 3,21 \mu$ gemessen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Versuch 1		Versuch 2	
	Ausschlag	Absorption	Ausschlag	Absorption
Y stark	64,1	28 Proz.	56,2	25 Proz.
erwärmt, sehr stark	65,5	26 „	56,4	25 „
abgekühlt, schwach.	65,5	26 „	56,1	25 „
Y verschwunden. .	66,7	25 „	56,7	24 „

Danach ist die Absorption bei $\lambda = 3,21 \mu$, mithin auch, da dort Y nicht absorbiert, die Konzentration des freien N_2O_5 praktisch die gleiche, mag Y stark oder schwach vorhanden oder verschwunden sein.

Nun ist, von N_2O abgesehen, N_2O_5 das einzige Stickoxyd, welches in Gegenwart von Ozon bestehen kann. Beim Zerfall von Y muß also N_2O_5 , sei es primär, sei es sekundär, gebildet werden, wenn man Zerfall in N_2O oder N_2 als unwahrscheinlich ausschließt. Da aber hierbei eine Konzentrationszunahme des N_2O_5 nicht merklich wurde, so lehrt der Versuch, daß Y , ähnlich wie NO_2 , ein stark färbender Körper und seine Konzentration sehr klein ist gegen die Konzentration des N_2O_5 .

§ 66. Die entsprechenden Versuche an der Ozonbande erlauben zwar nicht einen entsprechenden Schluß zu ziehen, da über die Absorption von Y an dieser Bande nichts ermittelt werden kann, mögen aber doch hier angeführt werden. Die Absorption ozonisierten Sauerstoffs ergab sich bei $\lambda = 4,69 \mu$:

bei	31,3	61,1	103,7 mm Partialdruck des Ozons
zu	38	50	69 Proz.

Es wurde nun bei dieser Wellenlänge die Absorption von Gemischen aus O_2 , N_2O_5 und O_3 gemessen, und zwar 1. bei Zimmertemperatur, bei welcher das Spektrum von Y stark zum Vorschein kam, 2. in einer Mischung aus Alkohol und fester CO_2 , wobei es verschwand.

Nr.	Partialdruck N_2O_5 p_1	Absorption bei $4,69 \mu$		
		18°	gekühlt	18°
1	6 mm	64	63	59 Proz.
2	16,7 „	45	36	43 „
3	25,8 „	65	53	63 „

Obgleich bereits aus § 61 folgt, daß auch N_2O_5 bei $4,69 \mu$ absorbiert, so wurde dennoch diese Absorption hier direkt gemessen, indem man das Versuchsrohr mit einer Mischung von O_2 und N_2O_5 füllte und die Absorption maß, während N_2O_5 durch Abkühlung niedergeschlagen und bei der Zimmertemperatur wieder verdampft war. So ergab sich die Absorption des N_2O_5 bei einem Partialdruck von 19 mm bei $4,69 \mu$ gleich 13,2 Proz. Demnach erklärt sich die bei den obigen Versuchen zutage tretende, mit dem Gehalt an N_2O_5 wachsende Abnahme der Absorption bei der Abkühlung durch die Kondensation des N_2O_5 , und von einem Einfluß des Körpers Y auf die Absorption des Ozons ist nichts zu bemerken.

§ 67. Zu der Frage zurückkehrend, welches Oxydationsprodukt des Stickstoffs durch die stille Entladung in atmosphärischer Luft gebildet wird, haben wir zunächst in dem aus dem Entladungsapparat kommenden Gase N_2O_5 spektralanalytisch leicht nachweisen können. Als wir über eine mit $2,5 \cdot 10^{-3}$ Amp. betriebene Siemenssche Ozonröhre trockene atmosphärische Luft langsam in das 29,5 cm lange Spektralrohr einleiteten, fanden wir bei $5,75 \mu$ (§ 61) eine Absorption von 90 Proz. Das Spektrum von Y war dabei schwach sichtbar. Die Analyse des Gases ergab einen Partialdruck des N_2O_5 von 1,7 mm.

Kurve I Fig. 4 zeigt die Absorption etwas schwächer ozonisierter atmosphärischer Luft im zweiten Absorptionsgebiet des N_2O_5 . Eine Wasservorlage, durch welche der Inhalt des Versuchsrohres ausgetrieben worden war, zeigte einen Gehalt an HNO_3 entsprechend 0,2 ccm NaOH $\frac{1}{10}$ normal, was in dem Versuchsrohr von 181 ccm einem Partialdruck des N_2O_5

von etwa 1 mm entspricht. Kurve II zeigt die Absorption des mit N_2O_5 von nahezu demselben Partialdruck beschickten Versuchsrohres. Die Lage des Absorptionsmaximums stimmt in beiden Kurven genau überein, die Abweichung derselben voneinander rührt wahrscheinlich von dem Zerfall des N_2O_5 während der Messung im Fall II her, in welchem kein O_3 gegenwärtig war.¹⁾

Durch die Entstehung von N_2O_5 neben O_3 bei der stillen Entladung in atmosphärischer Luft sind nach § 53 die Bedingungen für die Bildung des Körpers *Y* gegeben, so daß es nicht notwendig erscheint, ihn als primäres Produkt der Entladung anzusehen; jedenfalls tritt dieser Körper nur als eine geringfügige Begleiterscheinung des N_2O_5 auf. Es fragt sich, ob durch den Strom noch andere Stickoxyde gebildet werden. NO wird schon durch O_2 zu NO_2 , NO_2 durch O_3 zu N_2O_5 oxydiert; das einzige Stickoxyd, welches außerdem noch in Frage kommt, ist N_2O . Ob auch dieses sich bildet, wird sich vielleicht spektralanalytisch entscheiden lassen.

§ 68. Zusammenfassung.

1. Durch Reaktion zwischen N_2O_5 und O_3 entsteht ein durch sein Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet charakterisierter gasförmiger Körper *Y*, ein stark gefärbtes Oxydationsprodukt des Stickstoffs, in einer Konzentration, welche klein ist gegen die Konzentration des N_2O_5 .

2. Als Nebenprodukt des Ozons entsteht bei der stillen Entladung in trockener atmosphärischer Luft N_2O_5 .

3. Dieser Vorgang stellt also nach 1. die Bedingungen für die Entstehung von *Y* her und führte zu der Entdeckung dieses Körpers durch Hautefeuille und Chappuis. Doch erscheint dieser Körper als eine nur geringfügige Begleiterscheinung der Stickstoffoxydation, und seine Bezeichnung als N_2O_5 ist nicht begründet, da die von Hautefeuille und Chappuis

1) Als anstatt atmosphärischer Luft 98,2 Proz. Sauerstoff aus einer Lindeschen Bombe der stillen Entladung unterworfen wurde, ergab sich bei $5,75 \mu$ eine Absorption von 57 Proz. Hierbei war das Spektrum von *Y* nicht sichtbar, wodurch der Schluß des § 65 bestätigt wird. — Die Gegenwart des N_2O_5 wird hier auch an der beim Durchleiten des Gases durch Wasser eintretenden Nebelbildung kenntlich, welche bei reinem ozonisierten Sauerstoff (§ 62) nicht eintritt.

angestellten Versuche, welche auf diese Formel führten, auf der nicht zutreffenden Annahme beruhen, daß das einzige durch die Entladung gebildete Stickoxyd der Körper *Y* ist.

4. Das Absorptionsspektrum des N_2O_5 im Ultrarot enthält zwischen $2,3$ und $6,5\mu$ zwei Absorptionsgebiete, ein schwächeres zwischen $2,5$ und 5μ mit dem Absorptionsmaximum bei $3,29\mu$ und ein daran sich anschließendes stärkeres mit dem Absorptionsmaximum bei ungefähr $5,75\mu$. Das letztere Gebiet liefert ein sehr empfindliches Mittel zum Nachweis von N_2O_5 und läßt diesen Körper in Stickstoff-Sauerstoffgemischen, welche der stillen Entladung ausgesetzt waren, leicht erkennen.

(Eingegangen 4. April 1907.)