2. *Über Zersetzung von Ammoniak und Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung;* *von Robert Pohl.*

I. Thema.

Den Inhalt der vorliegenden Arbeit bilden einige Messungen über die Zersetzung von Ammoniak und Bildung von Ozon in dem von Siemens¹⁾ angegebenen Ozonrohr. Ein solches Rohr besteht bekanntlich aus einem zylinderförmigen Kondensator, der als Dielektrikum zwei konzentrische Glasrohre und eine zwischen den beiden befindliche Gasschicht enthält. Chemisch wirksam auf das im Innern eingeschlossene Gas ist nicht der das Rohr als Kondensator bei wechselnden Werten der an die Außenbelegungen angelegten Spannungsdifferenzen durchlaufende *Verschiebungsstrom*, sondern nur derjenige Strom, der das Gas durchfließt, wenn dieses oberhalb einer gewissen Feldstärke seine Eigenschaft als Dielektrikum verliert und in den leitenden Zustand gerät. Nur dieser in Form stiller Entladung zwischen den Glaswänden übergehende *Leitungsstrom* darf daher in Rechnung gesetzt werden, und von dem gesamten das Rohr bei einem gegebenen Potential durchlaufenden Strom ist der Verschiebungsstrom in Abzug zu bringen. In vorliegendem Falle fußte die Zerlegung des *Gesamtstromes* in seine beiden Komponenten, den Leitungsstrom und den Verschiebungsstrom, auf der Überlegung, daß der Verschiebungsstrom unabhängig vom Leitungsstrom zu messen sei, wenn sich im Innern des Ozonrohres statt eines Gases ein Vakuum befände. Dann war jeder Leitungsstrom ausgeschlossen, der Gesamtstrom gleich dem Verschiebungsstrom und dieser wiederum nicht von dem verschieden, der in dem mit Gas gefüllten Ozonrohr bei gleicher Spannung auftrat, da die Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten der Gase gegen die des Vakuums ohne weiteres zu vernachlässigen sind. Der Leitungsstrom ergab sich dann

1) W. Siemens, Pogg. Ann. 102. p. 66. 1857.

als Differenz zwischen Gesamt- und Verschiebungsstrom, und zwar wurde für den verwandten sinusförmigen Wechselstrom, für den die Differenz eine geometrische ist, der nur als erste Annäherung richtige Phasenwinkel von 90° angenommen.

II. Versuchsanordnung.

Die verwandte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. *A* ist das Ozonrohr, *B* ein Transformator, *C* ein induktionsfreier Widerstand, *D* und *F* Elektrometer, *E* ein Regulierwiderstand. Als Transformator wurde ein 30 cm-

Fig. 1.

Induktor mit rechteckigem nahezu geschlossenem Eisenkern benutzt, dessen Luftschlitz durch eingekeilte Stücke Eisenblech ersetzt wurde. Die Zahl der Windungen betrug im Primärkreise 160, im sekundären 32000. Zur Erregung des Primärkreises wurde der praktisch

vollkommen sinusförmige Strom der Wechselstrommaschine des Instituts benutzt. Die Änderung der Stärke des Sekundärstromes geschah grob durch Änderung des Primärstromes, und diese wiederum durch Änderung der Erregung der Feldmagnete an der Maschine. Die feine Einstellung erfolgte mittels des verschiebbaren Amylalkohol-Jodcadmium-Widerstandes *E*. *C* war ein Präzisionswiderstand von Wolff mit insgesamt 150000 Ohm, *E* endlich ein idiostatisch geschaltetes Quadrantenelektrometer in der ihm von Hrn. Dolezalek gegebenen Form, das statt eines versilberten Quarzfadens einen Wollastonedraht enthielt und einen Meßbereich von 5—25 Volt besaß. *F* schließlich war ein Braunsch'sches Elektrometer bis zu 10000 Volt.

Für das Ozonrohr erwiesen sich nach einer Reihe von Versuchen diejenigen Formen als die geeignetsten, die in Figg. 2 und 3 wiedergegeben sind.

Fig. 2 weicht von der üblichen Gestalt durch die Verbindung der inneren und äußeren Glaswand ab. Dieselbe erfolgt nicht durch eine Verlötlung gleich oberhalb der Belegungen, sondern in weitem Abstände von denselben, um bei feuchtem Gase und einer sich auf dem Glase bildenden

Wasserhaut die Überleitung der Elektrizität längs der Glaswände nach Möglichkeit zu umgehen. Diese Maßregel hat bereits Hr. Gray¹⁾ bei seinen Versuchen über die Ozonisierung des Sauerstoffs benutzt, und sie ist bei strömendem Gas nicht zu entbehren. Da die Lichterscheinung im Innern des Rohres der Beobachtung durch das Auge zugänglich sein mußte, wurden als Belegungen des Rohres leitende Flüssigkeiten, in der Regel Kochsalzlösung, angewandt. Dieselbe befand sich im Raume *A* und in einem das Rohr umschließenden Glaszylinder *B* bis zur Höhe *C*, wo sie durch eine dicke Paraffinschicht abgeschlossen wurde. Die Stromzuführung geschah durch die Dräthe *E*. Das Rohr besaß eine Länge von

Fig. 2.

Fig. 3.

ca. 8 cm bei einem äußeren Durchmesser von ca. 2 cm und einer Dicke der Gasschicht von ca. 2 mm.

Fig. 3 zeigt die übliche Form mit kurzer Verbindung zwischen den Glaswänden, da in ihm nur ganz trocknes Gas untersucht wurde und das Rohr selbst vor jedem Versuch durch Erhitzen unter hohem Vakuum von seiner Wasserhaut befreit werden konnte. Auch konnte bei ihm von durchsichtigen Elektroden Abstand genommen werden, da in ihm nur solche Erscheinungen beobachtet wurden, bei denen der Charakter des Lichtes bekannt war. Die innere Elektrode bestand aus einer niedergeschlagenen Silberschicht, die äußere aus leicht abnehmbarem Nickelpapier, um das Rohr jederzeit erhitzen

1) A. W. Gray, *Ann. d. Phys.* 13. p. 477. 1904; 15. p. 606. 1904.
Annalen der Physik. IV. Folge. 21.

zu können. Das angesetzte Kapillarrohr *B* diente zur Evakuierung und Füllung des Rohres und trug zwei Marken *A* und *C*, die bei den Versuchen über die Ammoniakzersetzung verwandt wurden. In dieser Ausführung waren drei Ozonrohre vorhanden mit 1,1; 1,5 und 2 mm Dicke der Gasschicht. Dabei war der äußere Durchmesser ca. 2 cm und die Länge des Gasraumes ca. 11 cm.

III. Die Lichterscheinungen im Ozonrohr bei verschiedenen Versuchsbedingungen.

Vor den eigentlichen Messungen an Ammoniak und Ozon wurde der ein Ozonrohr durchfließende Leitungsstrom etwas näher untersucht. Es galt einmal, die günstigsten Bedingungen seiner Erzeugung festzustellen, vor allem aber die Form der *Lichterscheinung* zu verfolgen, die zweifellos aufs engste mit dem chemischen Vorgang im Innern des Ozonrohres verknüpft ist. Und zwar in zweifacher Hinsicht. Das Licht ist einmal direkt an der chemischen Wirkung beteiligt, da Hr. Lenard¹⁾ eine ozonisierende Wirkung wenigstens der kurzwelligen Strahlung auf Sauerstoff, Hr. Regener²⁾ eine zersetzende Wirkung auf Ammoniak gefunden hat. Außerdem aber bietet das Licht ein Maß für die Intensität der Ionisation und somit für die kathodochemischen Einflüsse, die nach Ansicht des Hrn. Warburg³⁾ als zweiter Faktor in Frage kommen.

Verwandt wurde ein Ozonrohr in Gestalt von Fig. 2. Die Ergebnisse lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

a) Bei trockenem, ruhendem oder strömendem Gas findet der Übergang des Leitungsstromes durch zahllose leuchtende und bewegliche Pinsel statt. Ihr Abstand wächst mit zunehmender Dicke der Gasschicht und ist bei Rohren mit engem Abstand nur in unmittelbarer Nähe wahrnehmbar.

b) Tritt Wasserdampf zum Gase hinzu, sei es auch nur durch die Vereinigung geringer Spuren gleichzeitig anwesenden Wasserstoffs und Sauerstoffs, so erweitern sich die Pinsel unter Anwachsen des Leitungsstromes und entschiedener Abnahme

1) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486. 1900.

2) E. Regener, Diss. Berlin 1905; Ann. d. Phys. 20. p. 1033. 1906.

3) E. Warburg, Ann. d. Phys. 13. p. 464. 1904; E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. 20. p. 756, Anmerkung. 1906.

der Gesamthelligkeit, vereinigen sich mit ihren Nachbarn zu größeren und gehen

c) bei wachsendem Feuchtigkeitsgehalt in große Schecken über, aus denen schließlich

d) einzelne Funken hervorgehen, die die Schecken selbst verblassen und deutlich die Elektrizität sich zwischen den nunmehr gebildeten Wasserhäuten ausgleichen lassen. Der Leitungsstrom erreicht hier seinen größten, die Gesamthelligkeit hingegen ihren kleinsten Betrag.

e) Eine Erniedrigung des Druckes ruft die unter b) angeführte Erscheinung hervor, die dann aber statt in c) in kontinuierliches und zwar ständig stärker werdendes Leuchten und schließlich in Geisslerlicht übergeht.

f) Die Intensität des Lichtes wächst überdies mit der Geschwindigkeit des Spannungsanstieges. Lädt man das Ozonrohr allmählich unter Vorschaltung eines großen Widerstandes, etwa trockenen Bindfadens, mittels einer Gleichstromquelle auf, so tritt bei Vergrößerung dieses Widerstandes an die Stelle eines kräftigen einmaligen Aufleuchtens ein mehrfaches schwaches mit Zwischenräumen bis zu mehreren Sekunden, um schließlich bei noch größeren Widerständen überhaupt fürs Auge nicht mehr sichtbar zu werden.

IV. Zersetzung von Ammoniak.

Das zu untersuchende Gas wurde aus Ammoniakwasser gewonnen und nach sorgfältiger Trocknung in einem Chlorsilber enthaltenden Gefäße bei der Temperatur einer Eis-Salz-Kältemischung absorbiert. Von dort gelangte es durch ein mit gebranntem Kalk gefülltes Rohr und einen Staubfänger aus Glaswolle in das mit der Quecksilberluftpumpe unter starkem Erhitzen ausgepumpte Ozonrohr von der in Fig. 3 angegebenen Form. Leises Erwärmen des Absorptionsgefäßes (in der Regel mit der Hand) erlaubte es, jeden gewünschten Druck einzustellen, der mittels eines Manometers abzulesen war. Das auf diese Weise eingefüllte Gas wurde von Zeit zu Zeit auf seinen Gehalt an fremden Beimengungen durch Absorptionen in ausgekochtem Wasser untersucht. Die Verunreinigungen erreichten kaum 1 Promille.

Die Messung der Zersetzung geschah durch Bestimmung

der Druckzunahme im Innern des Ozonrohres, die ein mit dem Schenkel *AC* (Fig. 3) verbundenes, bis zu 2 Atm. zeigendes Quecksilbermanometer aufwies, wenn vor und nach der Zersetzung der eine Meniskus desselben — mit Hilfe leicht regulierbaren Wasserdruckes — auf die feste Marke *C* eingestellt war.

Erwähnt sei noch, daß während der Zersetzung der Meniskus des Manometers stets im Innern des zum Ozonrohr gehörigen Kapillarrohres gehalten wurde, und zwar etwa bei der Marke *A* (vgl. Fig. 3), so daß die Zersetzung bei konstantem Volumen erfolgte und überdies der schädliche Raum so klein als möglich gemacht wurde. Die Dauer eines Versuches lag zwischen 3 und 15 Min. Zersetzt wurden währenddessen etwa 10 Proz. der eingeschlossenen Menge Ammoniak. Weniger durfte nicht genommen werden mit Hinsicht auf die Unsicherheiten der Manometereinstellungen, mehr nicht in Anbetracht des wachsenden Einflusses der Zersetzungsprodukte.

1. Einfluß der Feuchtigkeit.

Es wurde bereits oben bei Besprechung des Leitungsstromes erwähnt, daß die Gesamtintensität des Lichtes im Innern des Ozonrohres durch Einführung von Feuchtigkeit bei konstanten oder gar wachsenden Werten des Leitungsstromes bedeutend geschwächt wird. Ob man nun im Lichte eine wesentliche Ursache der chemischen Einwirkung, in diesem Falle also der Zersetzung sehen will, oder das Licht als Begleiterscheinung des chemischen Vorganges betrachtet, so läßt sich in jedem Fall erwarten, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Gases schädlich oder hemmend auf den Vorgang der Zersetzung wirkt. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Der Feuchtigkeitsgehalt des Gases ließ je nach seinem Betrage die weiter unten mitgeteilten Werte der Elektrizitätsmengen, die für die Zersetzung eines Moleküles Ammoniak erforderlich waren, bedeutend ansteigen. Selbst wenn nur Spuren von Wasser in das Ozonrohr hineinkamen, so zeigten sich sofort die empfindlichsten Störungen in einer Erhöhung der für ein Mol erforderlichen Elektrizitätsmenge um 10—30 Proz.

Mit Rücksicht hierauf wurde zur Erlangung eindeutiger

Werte bei allen weiterhin mitgeteilten Messungen nur ganz trockenes Gas in vollkommen trockenen Ozonröhren verwandt.

Bezüglich der Deutung des Einflusses der Feuchtigkeit muß man mit Vorsicht verfahren. Man kann nicht auf Grund der eben erwähnten Versuche schließen, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Gases selbst unmittelbar hemmend auf den chemischen Vorgang wirke. Vielmehr wird höchstwahrscheinlich der Einfluß der Feuchtigkeit nur ein mittelbarer sein und dadurch zur Geltung kommen, daß durch die Bildung einer Wasserhaut auf den inneren Wänden des Ozonrohres die eigentliche dem Kondensator mit gasförmigem Dielektrikum eigene *gleichmäßige* Form der stillen Entladung schwindet und an ihre Stelle ein Übergang zwischen den als *Elektroden* wirkenden Wasserhäuten in Form getrennter Büschel tritt (vgl. dazu III. b, c, d). Da aber dieser Niederschlag der Feuchtigkeit unter dem Einfluß elektrischer Anziehung erfolgt, so wird er auf die Dauer bei praktisch noch so vollkommener Trocknung nicht zu umgehen sein und dieser Übelstand muß die technische Nutzbarkeit des Siemensschen Ozonrohres herabsetzen; denn er läßt sich nicht, wie die Überleitung der Elektrizität längs der leitend gewordenen Glaswände durch eine einfache Vorsichtsmaßregel, wie solche in Fig. 2 angegeben, beseitigen.

2. Einfluß des Druckes.

Um den Einfluß des Druckes auf die Zersetzung des Ammoniaks zu ermitteln, wurde das Gas bei verschiedenen Drucken in das Ozonrohr eingeführt und dann bei möglichst gleichen Werten des Leitungsstromes ($42-46 \cdot 10^{-5}$ Amp.), d. h. bei gleicher Stromdichte, zersetzt. Die Ergebnisse enthält die Tab. I.

Die angegebenen Potentiale sind Effektivwerte der Spannungsdifferenzen in Volt zwischen den Außenbelegungen des Ozonrohres. Dieselben sind auch in der sechsten Kolumne den Zahlen über die technische Ökonomie zugrunde gelegt. Richtiger wäre es natürlich, hier nicht die zwischen den Außenbelegungen herrschenden Potentialdifferenzen in Rechnung zu setzen, sondern nur den auf die Gasschicht entfallenden Bruchteil. Derselbe läßt sich für ein gut zentriertes Ozonrohr berechnen, wenn man es als drei hintereinander geschaltete

Tabelle I.

Druck in cm Hg	Potential in Volt	Leitungs- strom in 10^{-5} Amp.	Coul. für die Zersetzung eines Moles NH_3	Von 1 Coul. zersetzte Mole $\text{NH}_3 \cdot 10^6$	Gramm NH_3 HP-Stunde	Bemerkungen
85,2	8880	42,8	1964	5,09	2,58	Dicke der Gasschicht etwa 2 mm Temp. 20–23°
74,9	8450	43,3	2364	4,23	2,24	
64,3	7710	43,8	2744	3,64	2,12	
45,4	6610	44,6	3282	3,05	2,06	Oberfläche der Be- legungen 53,4 cm²
33,0	5820	44,9	3841	2,60	2,01	
25,2	5660	45,3	4590	2,18	1,78	
13,7	4570	45,6	6566	1,52	1,50	

Kondensatoren auffaßt und von einer möglichen Änderung der Dielektrizitätskonstante des Gases beim Einsetzen des Leitungsstromes absieht. Man erhält dann für den Bruchteil der Spannung den Ausdruck

$$V = V_0 \left(1 - \frac{C_v}{C_L} \right),$$

wo V_0 die Potentialdifferenz zwischen den Außenbelegungen, C_L die Kapazität des mit einem guten Leiter, etwa Hg, gefüllten, C_v die des vollkommen evakuierten Ozonrohres bedeutet. Statt der Kapazitäten führt man natürlich bequemer die Ströme ein, die das Ozonrohr in beiden Fällen bei gleichen Werten des Potentials durchfließen.

Gemessen wurden z. B. für das vorliegende Rohr:

Potential	i_L	i_v	$i_v : i_L$
4875	$54,9 \cdot 10^{-5}$ Amp.	$10,3 \cdot 10^{-5}$ Amp.	0,1887
5180	59,2	10,5	0,1915
6120	72,4	13,3	0,1845

Daraus folgt

$$V = 0,81 V_0.$$

Der auf die Gasschicht entfallende Bruchteil der Spannung würde also unter Zugrundelegung obiger Annahmen ca. 81 Proz. der Spannungsdifferenz zwischen den Belegungen betragen und daher die Zahlen für die technische Ökonomie um 19 Proz. ihres Wertes zu erhöhen sein. Das gleiche gilt für die Messungen über die Abhängigkeit der Zersetzung vom Potential

und der Stromdichte, sowie den Versuchen über die Ozonisierung des Sauerstoffs.

Ferner sei in betreff der technischen Ökonomie bemerkt, daß diese bei der Ammoniakzersetzung natürlich nicht mit Hinsicht auf eine praktische Ausnutzung, deren Wert recht

Fig. 4.

illusorisch sein dürfte, angeführt wird. Die mitgeteilten Zahlen sollen vielmehr nur die Energieverhältnisse bei dem chemischen Vorgange klarstellen und die technische Einheit ist mit Hinsicht auf einen leichteren Vergleich mit den bekannten Angaben über die Ozonisierung des Sauerstoffs gewählt. Des weiteren dürfte aber die technische Ökonomie auch noch deswegen von Interesse sein, weil sich in folgendem z. B. bei der Behandlung von Potential und Druck eine mehrfache Analogie zwischen den Ergebnissen bei Ammoniak und Sauerstoff herausstellen wird, die es berechtigt erscheinen läßt, die bei dem technisch gleichgültigen Prozeß der Ammoniakzersetzung gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der maßgebenden Versuchs-

bedingungen auf technisch wichtige Verwendungsgebiete der stillen Entladung zu übertragen.

Graphisch ist der Inhalt der Tab. I in Fig. 4 dargestellt. Kurve I gibt den Verlauf der mit 10^4 erweiterten Ausbeute für die Einheit der Elektrizitätsmenge, erstere in Molekülen, letztere in Coulomb gemessen. Kurve II den Verlauf der technischen Ökonomie, ausgedrückt durch die Zahl der von einer Pferdekraftstunde zersetzten Menge in Grammen. Die Zunahme der Ausbeute sowohl wie der technischen Ökonomie mit wachsendem Druck ist ersichtlich. Sie steht in voller Übereinstimmung mit den Messungen des Hrn. Warburg¹⁾ über Ozonbildung bei Spitzenentladung, und ist, da die vorliegenden Versuche bei konstanter Stromdichte gewonnen sind, lediglich der Änderung des Druckes zuzuschreiben, wenn man den Einfluß der gleichzeitigen Potentialänderung auf Grund ebenfalls von Hrn. Warburg ausgeführter Versuche als durchaus untergeordnet betrachtet (vgl. IV. 3).

3. Einfluß des Potentials.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tab. II wiedergegeben.

Tabelle II.

Potential in Volt	Stromdichte 10^{-6} Amp. in qcm	Coulomb für 1 Mol.	Mole für 1 Coulomb 10^4	Gramm NH_3 HP-Stunde	Bemerkungen
6780	4,3	2757	3,63	2,40	Dicke der Gasschicht 2 mm
6950	4,8	2547	3,93	2,53	
7500	5,9	2435	4,11	2,46	Zimmertemperatur
7880	6,7	2382	4,20	2,40	
8450	8,1	2364	4,23	2,26	Oberfläche der Be- legungen 53,4 cm ²
8910	9,7	2280	4,38	2,21	
9730	11,5	2275	4,40	2,10	
10650	13,7	2022	4,95	2,08	

Die graphische Darstellung der Tab. II in Fig. 5 gibt mit Kurve III bei wachsendem Potential eine ständig zunehmende Ausbeute für die Einheit der dem Rohre zugeführten Elektrizitäts-

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 15. p. 1. 1904; 13. p. 464. 1904.

menge. Die Ökonomie der Zersetzung hingegen zeigt ein Maximum bei einem Potential von ca. 7000 Volt, dem eine langsame Abnahme bei wachsenden Werten der Spannung folgt. Genau zum gleichen Ergebnis wird hinterher die Untersuchung über die Ozonisierung des Sauerstoffs führen, deren technische Ökonomie ebenfalls ein Maximum und zwar bei 6500 Volt aufweist. Es

Fig. 5.

ist jedoch zu bemerken, daß der hier gefundene Einfluß des Potentials wahrscheinlich nur ein mittelbarer ist und auf der gleichzeitigen Erhöhung der Stromdichte beruht, da Hr. Warburg¹⁾ bei der Erzeugung stiller elektrischer Entladung zwischen Spitze und Platte, bei denen Potential und Stromdichte voneinander unabhängig geändert werden können, einen nur äußerst geringen Einfluß einer Potentialerhöhung gefunden hat. Demnach wären obige Ergebnisse dahin zu deuten, daß

1) E. Warburg, l. c.

hohe Stromdichte der Ökonomie nachteilig ist (vgl. den folgenden Abschnitt 4).

Die Richtigkeit dieser Annahme würde auch eine ungezwungene Erklärung des Maximums der Ökonomie zulassen, wenn man eine graphische Darstellung über die Abhängigkeit des Leitungsstromes vom Wert des angelegten Potentials hinzuzieht, wie solche in Fig. 6 wiedergegeben ist.¹⁾ Die Kurve

Fig. 6.

zeigt einen deutlichen Knick zwischen den Spannungen 6000 und 7000 Volt. Dies ist derjenige Bereich der Spannung, in dem das Rohr vollständig mit Lichtpinseln bedeckt wird. Vorher zeigen sich nur einige getrennte leuchtende Flächen, die sich bei Erhöhung der Spannung so lange erweitern, bis das Rohr in seiner ganzen Länge gleichmäßig erleuchtet ist. Unterhalb

1) Hier ist natürlich vorausgesetzt, daß der in Fig. 6 in reinem Stickstoff gefundene Grenzwert von 6500 Volt wenigstens angenähert auch für Ammoniak und Sauerstoff gilt, was nach einigen über die bei der stillen Entladung gemessenen Werten der spezifischen elektrischen Festigkeiten dieser Gase auch erlaubt ist.

des Grenzwertes dieser Spannung geht nun die Erhöhung des Potentials ohne oder nur mit sehr geringer, oberhalb desselben hingegen mit bedeutender Erhöhung der Stromdichte vor sich. Diese letztere ergibt dann ohne weiteres den Rückgang der Ökonomie hinter 6000—7000 Volt, während für die geringeren Potentiale als Grund für die kleine Ökonomie der große schädliche Raum in Gestalt der nicht leuchtenden Gaspartien anzuführen ist.

4. Einfluß der Größe der Belegungen und der Stromdichte.

Zur Messung dienten verschieden lange Belegungen aus Nickelpapier, die während des Versuches an isolierenden Handhaben hin- und hergeschoben wurden, um das Gas in allen Teilen des Ozonrohres so gleichmäßig wie möglich zu zersetzen. Bei der Berechnung der Stromdichten wurde das Übergreifen der Entladung über die Ränder der kleinen Belegungen experimentell berücksichtigt, indem die wirksame Oberfläche aus der Fläche der größten Belegung durch Multiplikation mit dem Verhältnis der bei gleichen Bedingungen durch die kleine und große Fläche hindurchgehenden Leitungsströme ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. III wiedergegeben.

Tabelle III.

Länge der Belegung in cm	Wirksame Oberfläche in cm	Stromdichte in 10^{-6} Amp.	Potential in Volt	Coulomb für 1 Mol. NH_3	Mol. NH_3 für 1 Coulomb $\cdot 10^4$	Gramm NH_3 HP-Stunde	Bemerkungen
10	53,4	6,6	7380	2382	4,20	2,39	Dicke der Gasschicht 2 mm
8	40,4	8,6	7960	2535	3,94	2,28	
6	30,8	10,9	8320	2340	3,52	1,90	Zimmertemperatur
4	21,6	15,0	9170	3090	3,24	1,58	Leitungsstrom: 32,4 bis $35,8 \cdot 10^{-8}$ Amp.
2	15,6	20,8	10520	3490	2,86	1,28	

Diese Tabelle zeigt in graphischer Darstellung (Fig. 7) eine beträchtliche Abnahme der Ausbeute sowohl wie der technischen Ökonomie mit abnehmender Größe der wirksamen Oberfläche. Wesentlich wird hier natürlich der Einfluß der Strom-

dicke sein, zumal wenn man den Einfluß der Spannungsänderung als untergeordnet betrachtet.

Fig. 7.

5. Der Verlauf der Reaktion.

Der zeitliche Verlauf der Zersetzung des Ammoniaks läßt einen Schluß ziehen über den Charakter der Reaktion, d. h. läßt entscheiden, ob die Zersetzung des Ammoniaks monomolekular oder bimolekular oder nach einer dazwischen liegenden Ordnung verläuft. Ist n' die Zahl der Ammoniakmoleküle zur Zeit t , so ist ihre Abnahme im Intervall dt

$$dn' = -\alpha n' dt$$

für einen monomolekularen Verlauf, und

$$dn' = -\beta n'^2 dt$$

für einen bimolekularen.

n' , die Zahl der Ammoniakmoleküle, entzieht sich natürlich der Messung, wohl aber ist das Verhältnis

$$\varepsilon = \frac{n'}{n}$$

zu bestimmen, wenn n die Zahl der ursprünglich vorhandenen Ammoniakmoleküle bedeutet. Für dieses Verhältnis gelten offenbar ebenso die Gleichungen

$$d\varepsilon = -\alpha \varepsilon dt$$

für monomolekularen Verlauf, und

$$d\varepsilon = -\beta \varepsilon^2 dt$$

für bimolekularen Verlauf.

Aus diesen Gleichungen folgt ohne weiteres als Bedingung für einen monomolekularen Verlauf

$$\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{Konst.}$$

und für einen bimolekularen

$$\frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{Konst.}$$

Das Verhältnis ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichung

leicht durch die Druckzunahme Δp , die ein mit dem Drucke p gefülltes Ozonrohr nach erfolgter Zersetzung zeigt. Und zwar ist

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Delta p}{p}.$$

In Tab. IV sind zusammengehörige Werte von t , und den für den Verlauf der Reaktion maßgebenden Quotienten ausgerechnet.

Die Konstanz der Werte für $\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt}$ ist in allen drei Fällen recht gut erfüllt und daher die *Reaktion als monomolekular anzusprechen*. Diese Tatsache steht in Einklang mit der oben erwähnten Auffassung des Hrn. Warburg¹⁾, daß sowohl kathodochemische wie photochemische Einwirkungen im Ozonrohr maßgebend seien, da ein monomolekularer Verlauf nichts weiter besagt, als daß der Molekularverband nicht durch den Zusammenstoß *zweier* Moleküle, sondern durch eine von außen auf das *einzelne Molekül* wirkende Ursache zerrissen wird. Eine solche Wirkung kann aber gerade so gut dem Anprall eines Elektrons wie der Absorption des Lichtes zugeschrieben werden. Der im ersten Augenblick naheliegende Schluß, es möchte der

1) Vgl. insbesondere: E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. 20. p. 756, Anmerkung. 1906.

Tabelle IV.

Gasdruck in cm Hg	Zeit in Min.	ε	$\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$	$\frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$
46,16	0	1,0000	—	—
	2	0,8975	0,114	0,128
	4	0,8047	0,115	0,144
	6	0,7255	0,109	0,150
	8	0,6592	0,101	0,153
	10	0,6028	0,095	0,158
	12	0,5470	0,101	0,185
	14	0,4970	0,107	0,215
	16	0,4942	0,098	0,198
76,80	0	1,0000	—	—
	2	0,9344	0,0703	0,0754
	4	0,8713	0,0725	0,0832
	6	0,8125	0,0726	0,0896
	8	0,7575	0,0724	0,0956
	10	0,7058	0,0733	0,1036
	12	0,6595	0,0704	0,1068
46,16	0	1,0000	—	—
	2	0,8689	0,151	0,174
	4	0,7605	0,143	0,188
	6	0,6670	0,140	0,210
	8	0,5817	0,147	0,216
	10	0,5120	0,136	0,266
	12	0,4466	0,147	0,330
	14	0,3830	0,166	0,425
	16	0,3320	0,154	0,465

photochemischen Auffassung der Vorgänge im Ozonrohr vor der kathodochemischen der Vorzug zu geben sein, weil alle bisher untersuchten photochemischen Reaktionen einen monomolekularen Verlauf ergeben haben, ist daher verwerflich. Wohl aber mag die Heranziehung photochemischer Prozesse daran erinnern, daß die oben gefundene Konstanz der Größe

$$\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$

nichts für einen tatsächlich monomolekularen Verlauf der

Ammoniakzersetzung im Ozonrohr zu beweisen braucht, da nach den Versuchen der Herren Luther und Weigert¹⁾ bei rein photochemischen Reaktionen durch Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit auch solche Fälle einen monomolekularen Verlauf ergeben haben, bei denen ein solcher auf Grund aller stöchiometrischen Anschauungen unvorstellbar erscheint und wahrscheinlich nur durch die besonderen Verhältnisse bei der Absorption des Lichtes die Ordnung der Reaktion um eins erniedrigt erscheint.

6. Gleichgewicht zwischen Ammoniak bildender und zersetzender Wirkung.

Aus den oben für den Reaktionsverlauf mitgeteilten Zahlen der Tab. IV folgt aus der ersten Versuchskolumne, daß ε , d. h. das Verhältnis der noch vorhandenen zu den ursprünglich vorhandenen Ammoniakmolekülen nach der Exponentialgleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-0,105 t}$$

abnehmen soll, wenn $\varepsilon_0 = 1$ gesetzt und t in Minuten ausgedrückt wird. Dann sollte nach einer Zersetzungsdauer von 41 Minuten für ε der Wert 0,017 erhalten werden. Tatsächlich ergab aber der Versuch nur 0,091, die Zersetzung verlief also langsamer als nach obiger Gleichung zu erwarten war. Gleiches galt für alle übrigen Messungen. Der Grund liegt offenbar in der schon von Berthelot²⁾ beobachteten Tatsache, daß der Zersetzung des Ammoniaks durch die stille Entladung eine Rückbildung von Ammoniak aus den Zersetzungsprodukten entgegensteht und der ersteren bei einem gewissen Wert das Gleichgewicht hält. Die genaue Lage dieses Gleichgewichtspunktes läßt sich durch Verfolgung der Zersetzung schlecht ermitteln, da bei der Bestimmung von ε aus der Druckzunahme schon kleine Änderungen der Temperatur und des Barometerstandes während des sich über viele Stunden erstreckenden Versuches große Fehler verursachen können. Es wurde daher der umgekehrte Weg eingeschlagen, und nicht die Zersetzung von Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff,

1) R. Luther u. F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 53. p. 385. 1905.

2) Berthelot, Compt. rend. 82. p. 136. 1876.

sondern die Vereinigung der letzteren bis zum Gleichgewichtspunkte verfolgt. Hierzu diente ein Differentialozonrohr in der von Hrn. Warburg¹⁾ benutzten Form mit ca. 1 mm Dicke der Gasschicht. Es wurde gefüllt mit einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, in dem zur Bildung von Ammoniak erforderlichen Verhältnis, und als Manometerflüssigkeit Paraffinöl verwandt. Als Ergebnis folgte für ϵ das Verhältnis der gebildeten zu den bei vollständiger Vereinigung aller vorhandenen Wasserstoff- und Stickstoffmoleküle überhaupt möglichen Moleküle Ammoniak 0,024—0,028.

V. Ozonisierung von Sauerstoff.

1. Ozon aus Luft.

Die zu ozonisierende Luft wurde einer Bombe entnommen, durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Glaswolle von mitgerissenen Staub- und Säureteilchen befreit. Dann gelangte es in ein Ozonrohr von der in Fig. 2 angegebenen Form, um die sonst bei strömendem Gas kaum zu umgehende Oberflächenleitung längs des Glases im Innern zu vermeiden. Die Geschwindigkeit wurde derart bemessen, daß eine weitere Erhöhung keine Änderung der Resultate hervorrief, d. h. der Einfluß der desozonisierenden Wirkung der stillen Entladung zu vernachlässigen war. Der Ozongehalt des austretenden Gases wurde durch Titration mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat bestimmt. Die Ergebnisse gibt die Tab. V.

Tabelle V.

Potential in Volt	mg-Ozon Amp.-Min.	Mole Ozon Coulomb $\cdot 10^4$	g-Ozon HP-Stunde	Bemerkungen
5360	2825	9,80	23,3	Dicke der Gasschicht etwa 2 mm
5550	2795	9,70	22,2	
6320	3715	12,88	26,0	
6490	3862	13,40	26,3	
6810	3715	12,88	24,1	Zimmertemperatur
8130	4260	14,78	23,1	
8180	4170	14,47	22,5	Größe der Belegung 50,2 cm ²
9780	4750	16,45	21,5	

In der graphischen Darstellung in Fig. 8 zeigt die Ozoni-

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 781 u. 1289. 1902.

sierung des Sauerstoffs die gleiche Abhängigkeit vom Potential wie die Zersetzung des Ammoniaks (Fig. 5). Die Ausbeute, d. h. die Zahl der Moleküle für ein Coulomb Leitungsstrom geht

mit wachsenden Werten des Potentials in die Höhe, die technische Ökonomie hingegen zeigt ein Maximum bei ca. 6500 Volt, um dann langsam aber stetig abzunehmen.

2. Ozon aus 98½ Proz. Sauerstoff.

Über den Ursprung des Gases, seine Trocknung, Geschwindigkeit etc. gilt genau das Gleiche wie das bei der Ozonisierung der Luft Gesagte. Die Ergebnisse bringt Tab. VI.

Tabelle VI.

Potential in Volt	mg-Ozon Amp - Min.	Mol. Ozon · 10 ⁴ Coulomb	g-Ozon HP-Stunde	Bemerkungen
4350	3870	13,42	39,2	Dicke der Gasschicht etwa 2 mm Zimmertemperatur Größe der Belegung 50,2 cm ²
6450	6660	23,15	45,6	
8150	7360	25,60	39,8	
10200	7470	25,90	32,3	
10270	7960	27,70	34,2	

Auch hier erweist sich die Abhängigkeit von Ausbeute und Ökonomie vom Potential den Verhältnissen bei der Ammoniakzersetzung analog. Das Maximum der Ökonomie liegt mit 46 g Ozon in der Pferdekraftstunde bei ca. 6500 Volt.

3. Vergleich mit den Messungen des Hrn. Gray.¹⁾

Es ist bereits oben erwähnt, daß Hr. Gray Versuche über die Ozonisierung 98 $\frac{1}{2}$ proz. Sauerstoffs angestellt hat, indem er ein Ozonrohr wechselnd mit Gleichstrom auflud und entlud. Hr. Gray gibt in seiner Arbeit zwei Beobachtungsreihen, von denen die erste bei direkter Aufladung des Ozonrohres erhalten wurde, die andere unter Zwischenschaltung eines Widerstandes von 42 . 10⁶ Ohm.

Tabelle VII.

Ohne Widerstand			Mit 42 . 10 ⁶ Ω		
Potential in Volt	mg-Ozon Amp.-Min.	g-Ozon HP-Stunde	Potential in Volt	mg-Ozon Amp.-Min.	g-Ozon HP Stunde
8000	8300	45,7	9000	7125	34,8 $\uparrow$
10000	10680	47,1	10000	7340	31,1
12000	13080	48,0 ∇	12000	7720	28,3

Es ist ersichtlich, daß die in vorliegender Arbeit mitgeteilten Ziffern für die Ozonisierung 98 $\frac{1}{2}$ proz. Sauerstoffs zwischen den Zahlen der beiden von Hrn. Gray gegebenen Beobachtungsreihen liegen. Demnach dürfte die *Geschwindigkeit des Spannungsanstieges* von Einfluß auf die Ausbeute und Ökonomie bei der Ozonisierung sein, die dann je nach der Verwendung von plötzlich angelegtem Gleichstrom, Wechselstrom von 50 Perioden und langsam ansteigenden Gleichstromes abnehmen. Diese Abnahme steht natürlich im engen Zusammenhange mit der unter III. f) erwähnten Tatsache, daß bei Verlangsamung des Spannungsanstieges die Lichtintensität im Innern des Ozonrohres wesentlich zurückgeht. Auffallend bleibt aber die Abweichung im Gange der Ökonomie mit

1) l. c.

wachsendem Potential. Sie steigt mit ihm bei plötzlich angelegter Spannung, fällt hingegen bei der verzögerten Aufladung. Möglicherweise hängt auch die Lage des Maximums von der Geschwindigkeit des Spannungsanstieges ab, so daß es im ersten Falle noch nicht erreicht, im zweiten aber bereits überschritten ist. Doch können hierüber erst weitere Messungen Klarheit bringen.

VI. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus dem Inhalt der mitgeteilten Messungen geht, wie aus allen bisherigen Beobachtungen auf gleichem Gebiet deutlich hervor, daß von einer Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der chemischen Einwirkung der stillen elektrischen Entladung im Ozonrohr nicht die Rede sein kann. Man sieht bei der Zersetzung des Ammoniaks und der Ozonisierung des Sauerstoffs ohne weiteres, daß die im einzelnen Falle erforderlichen Elektrizitätsmengen wesentlich geringer sind, als es das Gesetz der Elektrolyse verlangt. Auch ist ihr Betrag in starkem Maße von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig. Es schwankt die auf die Zersetzung eines Moles Ammoniak entfallende Elektrizitätsmenge zwischen 1950 und 6500 Coulomb, und für die Ozonisierung eines Moles Sauerstoff zwischen 360 und 1000 Coulomb. Im einzelnen steigt die Ausbeute, d. h. die von der Einheit der Elektrizitätsmenge zersetzte Menge Ammoniak oder gebildete Menge Ozon mit wachsendem Druck sowie größerer Geschwindigkeit des Spannungsanstieges und sinkt mit zunehmenden Werten der Feuchtigkeit des Potentials und der Stromdichte. Auch die bei der chemischen Einwirkung der stillen Entladung verbrauchte Energie und somit die technische Ökonomie ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Die Zahl der Gramm in der Pferdekraftstunde beläuft sich für Ammoniak auf 1,3 bis 2,5, für Ozon auf 21 bis 46 und erreicht ihren größten Betrag stets bei geringster Belastung des Rohres, d. h. niedrigem Potential, hohem Druck, großer Oberfläche etc. Bemerkenswert dürfte das scharf ausgeprägte Maximum der Ökonomie bei einem geringen Potential (im vorliegenden Falle ca. 6500 Volt) sein.

Eine eindeutige theoretische Erklärung der Vorgänge bei der chemischen Wirkung stiller elektrischer Entladung ist bei dem geringen Umfange des bis jetzt beigebrachten Beobachtungsmateriales wohl noch nicht zu geben. Man muß sich vorderhand mit dem Hinweis auf die enge Verknüpfung zwischen chemischer Wirkung und Lichterscheinung begnügen und darf vielleicht später für einen Erklärungsversuch die oben beschriebene Einfachheit des Reaktionsverlaufes bei der Ammoniakzersetzung heranziehen.

Berlin, Physik. Institut der Universität, Juli 1906.

(Eingegangen 20. September 1906.)