

Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon

von

Viktor Ehrlich und Franz Russ.

Aus der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung in Wien.

(Mit 2 Tafeln und 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Inhalt: Einleitung. — Die Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis. — Versuchsanordnung. — Analytische Methoden. — Entladungsversuche in Luft. — Messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes: Stickoxyd- und Ozonbestimmungen. — Die Katalyse des Ozonzerfalles durch N_2O_5 . — Reaktionsmechanismus der N_2O_5 -Bildung. — Bestätigung des Reaktionsverlaufes unter geänderten Versuchsbedingungen: Versuche in anderen Siemensröhren mit Luft von Atmosphärendruck. — Versuche in Luft bei Minderdruck. — Änderung im Stickstoff-Sauerstoffverhältnis. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Durch die Arbeiten Haber's und seiner Mitarbeiter¹ ist es sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß sich bei gewissen Temperaturen des Lichtbogens ein elektrisches Stickoxydgleichgewicht einstellt, das höher liegt als das thermische. Über die Richtung, in welcher sich dieses Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebt, läßt sich keine bestimmte Angabe machen. So viel steht jedenfalls fest, daß bei den hohen Tempe-

¹ Haber und König, Z. f. Elektroch., 13, 725 (1907); 14, 689 (1908). — Haber, König, Platou, Holwech, Z. f. Elektroch., 16, 789 ff. (1910).

peraturen des unter Atmosphärendruck brennenden Lichtbogens das sich rasch einstellende thermische Gleichgewicht ein eventuell höher liegendes elektrisches Gleichgewicht verdeckt.

Bei den kalten elektrischen Entladungen andererseits können die Resultate der bisherigen Arbeiten über die Ozonisierung in Luft, die stets von einer geringfügigen Stickstoffoxydation begleitet ist, vielleicht zu der Annahme verleiten, daß in diesen Temperaturgebieten das Stickoxydgleichgewicht sehr niedrig liegt.

Wir haben aber bei Einwirkung kalter Entladungen in Gemengen von trockenem Stickstoff und Sauerstoff von Atmosphärendruck noch höhere Anteile des Stickstoffs zu oxydieren vermocht, als dies auf elektrischem Wege bei hohen Temperaturen bisher ermöglicht werden konnte.

Die Erzielung dieser Werte ist aber keinesfalls einer hohen Lage des Stickoxydgleichgewichtes zu danken, das, wie die Versuche wahrscheinlich machen, bei den von uns gewählten Bedingungen vielmehr sehr niedrig zu liegen scheint. Erst das sekundäre Eingreifen chemischer Reaktionen zwischen den durch die Entladung gebildeten Stoffen erzwingt, wie in dieser Untersuchung ausführlich dargetan werden soll, eine hohe Stickstoffoxydation.

Die Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff durch Funkenentladung ist bereits seit den Tagen von Cavendish und Priestley bekannt. Während beim Funken im abgeschlossenen Luftraum nach kurzer Zeit die rotbraunen Dämpfe von NO_2 auftreten, beobachtet man bei der Entladungsform, die als stille oder dunkle elektrische Entladung bezeichnet wird, vorwiegend Ozonbildung, ohne daß eine Färbung des Gases wahrnehmbar ist. Ob sich hierbei auch Stickstoffoxyde neben Ozon bilden, darüber war man sich seit 1860 durch beinahe ein halbes Jahrhundert nicht im klaren, obwohl in jenem Jahre Andrews und Tait¹ dies bereits richtig erkannt hatten. Die ersten Bestimmungen von nitrosen Produkten neben Ozon

¹ Andrews und Tait, *Phil. Trans.*, 150, 113 (1860).

führten Houzeau¹ (1870) und Brodie² (1872) durch, während Berthelot³ (1877) sowie andere französische Chemiker bei der Anwendung der Influenzmaschine keine bestimmbar Mengen nitroser Gase fanden. Obwohl Berthelot im Laufe derselben Untersuchungen bei Anwendung eines Ruhmkorffinduktors, also bei größerer Energiezufuhr, sowohl in sehr stickstoffarmem Sauerstoff neben Ozon wie in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserdampf nach der Absorption Nitrat nachweisen konnte, war man nun so ziemlich allgemein der Ansicht, daß man selbst in stickstoffreichen Gemischen, wie in Luft, durch stille Entladung keine Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff erzielen könne.

Die Tatsache, daß wenige Jahre darauf (1881) Hautefeuille und Chappuis⁴ in Gemengen von Stickstoff und Sauerstoff nach Einwirkung der kalten Entladung neben Ozon ein bis dahin noch nicht beobachtetes hohes Stickstoffoxyd, und zwar, wie sie annahmen,⁵ in recht beträchtlichen Konzentrationen nachweisen konnten, blieb unbeachtet, wohl infolge der unzureichenden Wiedergabe der analytischen Ergebnisse.

Beschäftigte sich auch die wissenschaftliche Forschung in der Folgezeit nicht viel mit dieser Frage, so bestätigen doch einige Angaben, daß die Technik das Problem nicht so vollkommen beiseite geschoben hatte.⁶ Auch von hygienischen Gesichtspunkten aus wurde die Stickoxydbildung bei der Ozonisierung verfolgt.⁷

In diese Zeit fällt aber auch eine sehr interessante Arbeit von Shenstone und Evans,⁸ welche bisher, soweit sich das

¹ Houzeau, *Ann. Chim. Phys.* (4), 22, 150 (1870).

² Brodie, *Phil. Trans.*, 162, 450 (1872).

³ Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (5), 12, 446 (1877).

⁴ Hautefeuille und Chappuis, *Compt. rend.*, 92, 80 (1881).

⁵ Dieselben, *Compt. rend.*, 94, 1111 (1882).

⁶ Prim, D. R. P. 20722 (1882). — Fröhlich, *Elektrotechnische Z.*, 1891.
— Siemens & Halske, D. R. P. 85103 (1894).

⁷ Ohlmüller und Prall, *Veröffentl. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt*, Berlin 1902.

⁸ Shenstone und Evans, *Journ. Chem. Soc.*, 73, 246 (1898).

beurteilen läßt, noch nicht mit der vorliegenden Frage in Zusammenhang gebracht wurde. Shenstone und Evans haben nämlich dieselbe Erscheinung beschrieben wie Hautefeuille und Chappuis, geben ihr aber eine irrtümliche Deutung. Jedenfalls haben sie aber Stickstoffoxyde, wenn auch in geringer Konzentration, nachgewiesen.

1906 fand nun auch Berthelot,¹ daß Stickstoff — allerdings in Gegenwart von Wasser — in weitgehendem Maße durch stille Entladung oxydiert werde.

Im gleichen Jahre wurde die Frage durch die Untersuchungen von Warburg und Leithäuser,² die sich an die Warburg'schen Arbeiten über die Ozonisierung anschlossen, endgültig im bejahenden Sinne gelöst und wichtige Aufklärungen über die auftretenden Stickstoffoxyde geboten.³

Die Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis.

Wenn man ein abgeschlossenes ruhendes Luftvolumen der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung aussetzt, so findet zuerst eine starke Druckverminderung statt, die bald geringer, dann immer schwächer wird; plötzlich tritt unter Rotfärbung des Gases eine starke Druckzunahme ein, welche immer weiter fortschreitet, bis der Anfangsdruck nahezu erreicht ist; dabei erscheint das Gas wieder farblos.

Diesen Versuch haben zuerst Hautefeuille und Chappuis⁴ in einer Siemensröhre durchgeführt. Frühere Beobachter, vor allem Andrews und Tait,⁵ hatten zwar auch im abgeschlossenen Volumen gearbeitet, waren aber nicht bis zum Druckminimum, das Hautefeuille und Chappuis »retrogradation« (Rückschritt, Umkehr) nannten, gelangt. Die Rot-

¹ Berthelot, Ann. Chim. Phys. (8), 9, 145 (1906).

² Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys., (4), 20, 743 (1906).

³ Wie langsam sich übrigens diese Tatsache Geltung verschaffte, beweist eine Notiz Manchot's, der noch im Jahre 1908 darauf hinwies, daß die Tatsache der Stickoxydbildung bei den meisten der zahlreichen Ozonarbeiten nicht in Betracht gezogen wurde; Ber., 41, 471.

⁴ L. c.

⁵ L. c.

färbung des Gases zeigte unverkennbar das Vorhandensein von NO_2 an. Vor diesem Punkte ist reichlich Ozon zugegen; nachher ist es verschwunden und bildet sich auch dann nicht wieder, wenn dem Drucke nach der Anfangszustand scheinbar wieder erreicht wird. Die Periode vor dem Druckminimum, welche bei den gewöhnlich durchgeführten Strömungsversuchen in Betracht kommt, ist also vor allem durch die Gegenwart von Ozon charakterisiert; ob sich hierbei auch farblose (oder schwach gefärbte) nitrose Gase bilden, war, wie erwähnt, lange eine Streitfrage. Hautefeuille und Chappuis beobachteten das farblose Gasgemenge spektroskopisch und konnten nebst dem für Ozon charakteristischen Absorptionsspektrum eine Reihe scharf ausgeprägter Linien nachweisen, die keiner der bekannten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entsprachen. Sie schrieben dies dem Vorhandensein eines bis dahin noch nicht beschriebenen höheren Stickstoffoxydes zu, das, wie sich herausstellte, auch Berthelot durch Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf NO_2 und Sauerstoff erhalten hatte. Zur Erklärung der Erscheinung der »retrogradation« nahmen sie an, daß die Bildung dieser »Übersalpetersäure« (acide pernitrique) mit der von Ozon parallel gehe; habe die Übersalpetersäure einen gewissen Maximaldruck erreicht, so zersetze sie sich in Untersalpetersäure, d. i. $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, wobei eine solche Wärmemenge frei werde, daß das gesamte Ozon zerfällt. Hautefeuille und Chappuis gelangten erstens auf Grund einer sehr ungenauen indirekten Methode und zweitens auf Grund der Annahme, daß im Augenblick des Druckminimums das Maximum an Übersalpetersäure und an Ozon erreicht ist, zu dem Schlusse, daß in der ersten Periode, solange das Gas farblos ist, der gesamte gebundene Stickstoff als N_2O_6 vorhanden sein müsse.

Im Gegensatze hierzu steht die Erklärungsweise von Shenstone und Evans,¹ welche dieselbe Erscheinung des un stetigen Verlaufes der Ozonisierung in Luft beobachteten. Von der irr tümlichen Ansicht ausgehend, daß neben Ozon der gebundene Stickstoff nur als Untersalpetersäure vorhanden sein könne, prüften sie, nachdem sie das Gas verschieden

¹ L. c.

lange der Entladung ausgesetzt hatten, mit einem spezifischen Nitritreagens (Riegler's Reagens) und konnten kein NO_2 nachweisen. Dementsprechend glaubten sie, daß beim Druckminimum die gesamte Kontraktion dem Ozongehalt entspreche und daß eben dieser Ozonpartialdruck erforderlich sei, um den Stickstoff zu oxydieren. Die NO_2 -Bildung geschehe somit auf Kosten von Ozon und nicht durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff. Demgemäß werde das Ozon rasch verbraucht. Ist dies geschehen, so zerfällt auch NO_2 durch die Entladung selbst, aber nicht vollständig; vielmehr erreichten sie einen stationären Zustand, wobei die kleine Druckdifferenz gegenüber dem Anfangsdruck einer von ihnen quantitativ bestimmten NO_2 -Konzentration entsprach, die mit den unten angeführten Versuchen in Übereinstimmung steht. Trotz des Ergebnisses, daß sie in feuchter Luft in einem Falle scheinbar sogar 98% des vorhandenen Sauerstoffes zu oxydieren vermochten, was doch gegenüber den Resultaten in stickstofffreiem Sauerstoff ein ganz unverhältnismäßig hoher Betrag ist, wurde eine analytische Verifizierung ihrer Schlußfolgerung nicht vorgenommen. Zur Charakterisierung ihrer Auffassung sei noch beigelegt: Aus dem Umstande, daß sich ein Gemenge von Ozon und N_2O_4 bei 0°C . ohne Volumänderung halten könne, zogen sie den Schluß, daß Ozon auf N_2O_4 bei ihren Entladungen, die sie bei 0° durchgeführt hatten, nicht einwirkte.

Trotz der irrigen Schlußfolgerungen bringt die Arbeit dennoch eine Bestätigung der bisherigen Befunde und liefert noch das wichtige Resultat, daß man schließlich zu einem stationären Zustand gelangt, der einer bestimmten Konzentration an NO entspricht.

So viel steht jedenfalls fest, daß kurze Zeit nach dem Druckminimum kein Ozon mehr vorhanden ist und sich auch nicht mehr nachbildet. Wir wollen daher der Kürze halber in der Folge diesen ersten Abschnitt der Entladung, der durch die Anwesenheit von Ozon charakterisiert ist, die »Ozonperiode« nennen.

Wenn man die bisherigen Versuche in strömenden Gasen mit jenen in ruhenden vergleichen kann, so kommt für erstere jedenfalls nur die Ozonperiode in Betracht. Die Untersuchungen

an strömenden Gasen führten schon Houzeau¹ zu der Ansicht, daß sich Stickstoffoxyde und Ozon gleichzeitig bilden; nur glaubte er es mit N_2O_4 zu tun zu haben, da das Wasser, durch welches das ozonisierte Gas geleitet worden war, JK-Stärke-lösung bläute und die Abwesenheit von H_2O_2 erwiesen wurde. Die Reaktion dürfte wohl von der wenn auch geringen Menge gelösten Ozons herrühren.

Daß aber Ozon auf N_2O_4 unter Bildung von N_2O_5 einwirkt, bewies Helbig,² und tatsächlich fanden Warburg und Leithäuser³ in Gegenwart von Ozon vor allem N_2O_5 und daneben N_2O . Ferner gelang es ihnen zu zeigen, daß bei Einwirkung von trockenem Ozon auf Stickstoffpentoxyd schon rein chemisch in geringer Menge ein Gas entsteht, das infolge seines starken Absorptionsvermögens deutlich zu erkennen ist; dieses — *Y*, wie sie es nannten — ist verschwunden, sobald kein Ozon vorhanden ist. Durch entsprechenden Vergleich ergab sich, daß die Menge an *Y* im Gegensatz zur Ansicht von Hautefeuille und Chappuis in so außerordentlich geringer Menge vorhanden sei, daß sein Zerfall eine spektroskopisch nachweisbare Erhöhung der Konzentration an N_2O_5 nicht hervorrief. Auch Berthelot⁴ zeigte 1906, daß in feuchten Gasen der Stickstoff zu N_2O_5 oxydiert werde.

Anfang 1909 hat Herr Hugo Spiel auf Veranlassung und unter Leitung des einen von uns die Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis im Siemensrohr mit unterbrochenem Gleichstrom im allgemeinen unter Bedingungen und in einer Versuchsanordnung reproduziert, die weiter unten beschrieben werden.⁵ Hierbei wurde für ruhende Stickstoff-

¹ L. c.

² Helbig, *Atti Lincei* (5), 12, 1, 166 (1903); *Z. f. Elektroch.*, 16, 205 (1906).

³ Warburg und Leithäuser, *Ann. d. Phys.* (4), 23, 209 (1907).

⁴ Berthelot, l. c.

⁵ Von einer detaillierten Wiedergabe der Versuche des Herrn Spiel sehe ich ab, da diesen meines Ermessens ein bloß orientierender Charakter zukommt und sie sich als einwandfreie Grundlage für die weiteren Schlußfolgerungen nicht eignen. Die Ergebnisse, die Herr Spiel in einer Monographie »Über die Bildung von Stickoxyden bei der stillen elektrischen Entladung im

Sauerstoffgemische qualitativ bestätigt, daß sich neben Ozon sofort Stickstoffoxyde bilden, deren Lösung Kaliumpermanganat nicht entfärbt, und festgestellt, daß für Luft von Atmosphärendruck bei Eintritt der Rotfärbung des Gases ungefähr 4 Volumprozent Stickoxyde (als NO berechnet) vorhanden waren. Der Eintritt der Rotfärbung erfolgte in um so kürzerer Zeit, je geringer der Gasdruck und je größer die primäre, in den Induktor gesandte Stromstärke war, wobei in letzterem Falle eine geringe Abnahme der Stickoxydkonzentration beobachtet wurde. Schließlich zeigte sich, daß der von Shenstone und Evans beobachtete stationäre Endzustand auch bei veränderten Bedingungen, wie erhöhtem Primärstrom und vermindertem Gasdruck, erreicht wird und durch einen Gehalt an Stickoxyden charakterisiert ist, der für Luft unter 1 Volumprozent NO lag.

Nunmehr stellte sich der Sachverhalt folgendermaßen dar:

Es bilden sich durch die Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen Ozon und Stickoxyd nebeneinander; Stickoxyd wird zu Untersalpetersäure ($\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) und diese bei Gegenwart von Ozon sofort weiter zu Stickstoffpentoxyd oxydiert. Während die Bildung eines höheren Stickstoffoxydes (Y) nur als nebensächliche Begleiterscheinung auftritt, entsteht noch Stickoxydul in merklicher Menge. Bei fortgesetzter Einwirkung der Entladung tritt in einem von den Versuchsbedingungen abhängigen Zeitpunkt Zersetzung unter Rotfärbung des Gases ein. Man gelangt schließlich zu einem durch Stickstoffdioxyd bestimmten stationären Endzustand. Daß hierbei eine Nachbildung von Ozon nicht eintritt, steht im Einklange mit der Erfahrung, daß schon sehr geringe Mengen Stickstoffdioxyd die Ozonbildung hindern, dem sogenannten Vergiftungsphänomen. Die Konzentration an säurebildenden Stickstoffoxyden beträgt im Endzustande nur einen Bruchteil der zur Zeit der beginnenden Rotfärbung vorhandenen.

Siemensrohr«, Verlag Alfred Hölder, Wien und Leipzig, 1911, niedergelegt hat, sind übrigens zum Teil unrichtig, wie ein Vergleich mit den in vorliegender Arbeit gewonnenen Resultaten ergibt. Vgl. auch meine Bemerkung zu obiger Monographie in Z. f. Elektroch. 17, 543 (1911). F. Russ.

Eine einwandfreie Erklärung dieser Erscheinungen und besonders der bemerkenswerten Tatsache, daß man im zeitlichen Verlaufe der Einwirkung einer und derselben Entladungsform auf Luft zu zwei wesentlich voneinander verschiedenen Konzentrationen an säurebildenden Stickstoffoxyden gelangt, lag zu Beginn dieser Arbeit nicht vor. Erst die kinetisch messende Verfolgung der auftretenden Reaktionen sollte Einblick gewähren.

Experimenteller Teil.

I. Versuchsanordnung.

Um den Reaktionsverlauf messend zu verfolgen, wurden abgeschlossene Gasvolumina den Entladungen ausgesetzt. Letztere wurden in Elektrisatoren aus Glas durchgeführt, die auf dem von W. Siemens¹ angegebenen Prinzipie beruhen. Als Flüssigkeitsbelegungen diente gewöhnlich einprozentige Schwefelsäure.

Der für die Wirkung der Siemensröhre nötige rasche Wechsel hoher Potentialdifferenzen wurde durch einen mit Kondensator versehenen Induktor von 40 *cm* Funkenlänge erzielt, der bei der Mehrzahl der Versuche mit unterbrochenem Gleichstrom betrieben wurde. Als Stromquelle diente der städtische Gleichstrom mit einer Spannung von 220 Volt, von der durch eingeschaltete Regulierwiderstände ein beliebig großer Wert vernichtet werden konnte. Primär wurden Strom und Spannung gemessen, sekundär die Spannung durch elektrostatische Voltmeter der Firma Hartmann & Braun. Da sich ergab, daß innerhalb der verwendeten Spannungswerte das Transformationsverhältnis konstant 275 blieb, so war durch die primäre Spannungsmessung auch bereits die sekundäre gegeben. Die Unterbrechung des Gleichstromes erfolgte durch einen Quecksilberturbinenunterbrecher, der mit Petroleum gefüllt

¹ Siemens, Pogg. Annalen, 102, 120 (1857).

war.¹ Der Unterbrecher wurde durch einen an die 220 Volt-Leitung angeschlossenen Motor betrieben, der bei voller Spannung 1400 Umdrehungen ermöglichte. Durch einen geeigneten Kontakt konnte der Strom bei jeder Umdrehung zweimal geschlossen werden; so daß 2800 Unterbrechungen pro Minute bewirkt werden konnten.

Für eine Reihe von Versuchen wurde der Induktor direkt als Wechselstromtransformator benutzt, wobei unter Kurzschließung der Abzweigung zum Unterbrecher an die Primärklemmen die eine Phase des Drehstromes gelegt wurde, die vom Gleichstrom-Drehstromtransformator der Anstalt geliefert wurde; so konnte an Stelle von unterbrochenem Gleichstrom Wechselstrom von 50 Perioden pro Sekunde mit einer Spannung bis zu 66 Volt verwendet werden.

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 1. Das Siemensrohr war mit kapillaren Zu- und Ableitungsrohren versehen. Das Ableitungsrohr besaß eine kapillare Abzweigung zum Manometer. Durch die Hähne 3, 4 und 5 konnte der Entladungsraum vollkommen gasdicht abgeschlossen werden, so daß der für die Entladung nicht in Betracht kommende tote Raum auf ein Minimum beschränkt war. Die Verbindung mit dem Lufttrockensystem einerseits sowie mit dem Manometer und dem Absorptionsapparat andererseits geschah durch lange Glasschliffe, die sämtlich durch Häkchen und Federn versichert waren.

Der Reinigung und Trocknung der Entladungsgefäße und der eintretenden Gase wurde besondere Sorgfalt gewidmet, da schon geringfügige Mengen von Wasser und Kohlensäure Störungen verursachen.

Die Luft trat zuerst durch Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure und gelangte in eine Flasche, deren Boden mit einer Schicht Phosphorperoxyd bedeckt war. Dieses Gefäß hatte den Zweck, eine größere Menge Luft längere Zeit über Phosphorperoxyd zu halten; dadurch konnte im Bedarfsfalle trockene Luft viel rascher in das Siemensrohr eingesaugt

¹ Die Verwendung von Alkohol statt Petroleum hatte starke Schwankungen in den Mittelwerten der elektrischen Größen ergeben.

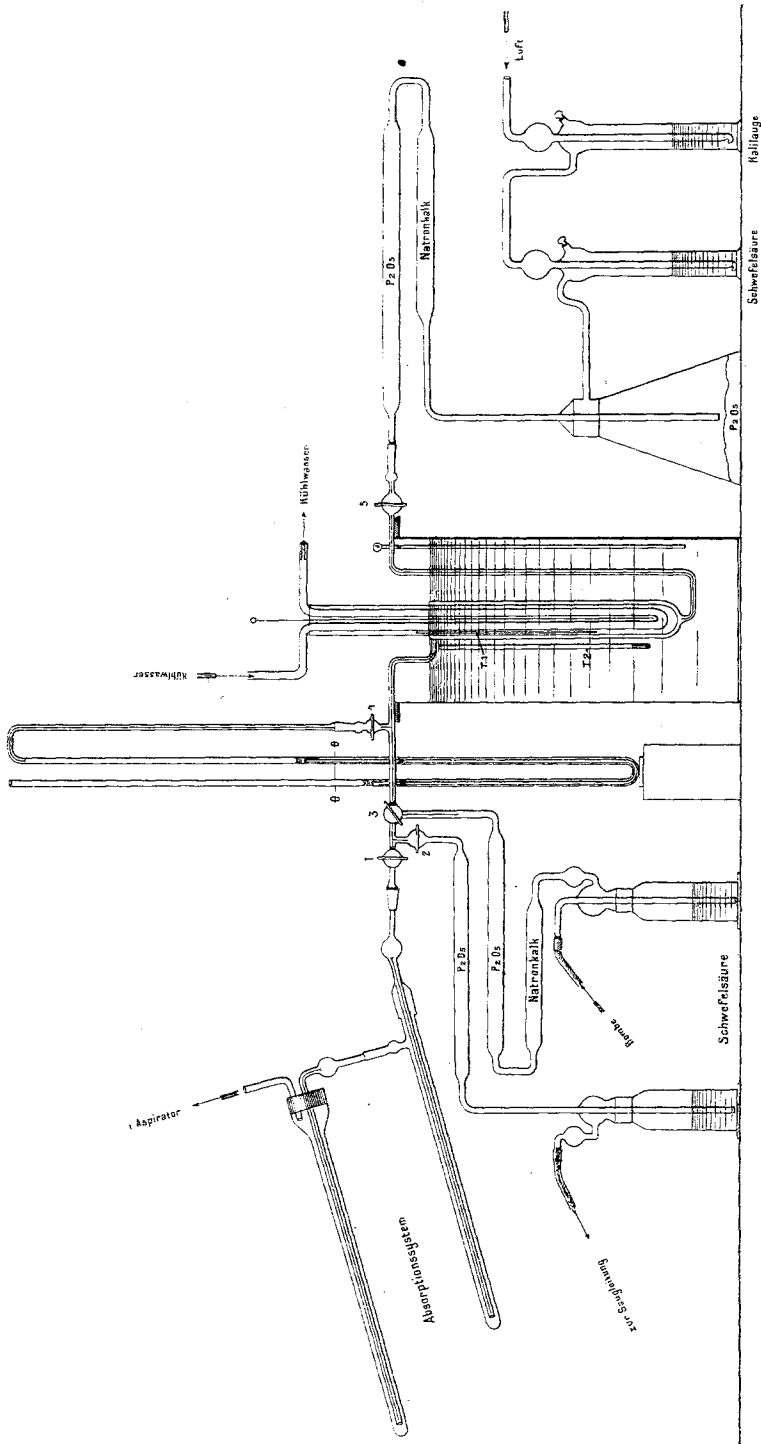


Fig. 1.

werden. Vor dem Eintritt in dieses war noch ein Natronkalk- und ein Phosphorperoxydrohr eingeschaltet. Da die Außenluft infolge der Entladungen häufig sehr ozonreich war, wurde vorsichtshalber trotz des Natronkalkrohres noch eine Waschflasche mit Jodkalilösung dem ganzen System vorgeschaltet.

Die Dreiweghähne 5 und 3 dienten dazu, unter Ausschaltung des Lufttrockensystems Sauerstoff, beziehungsweise Stickstoff zur Herstellung der verschiedenen Stickstoff-Sauerstoffgemische in den Entladungsraum einzuführen. Hahn 1 bildete den Abschluß gegen das Absorptionssystem, das anlässlich der analytischen Versuche näher besprochen wird; Hahn 2 endlich gestattete die Verbindung des Entladungsraumes mit der Saugleitung des Laboratoriums.

Von besonderer Wichtigkeit war die Anordnung des Manometers. Da die Verfolgung der Reaktionen bei konstantem Volumen des Gases durchgeführt werden sollte, mußte von vorneherein ein Manometer mit Niveauröhr in Betracht gezogen werden. Nun handelt es sich aber darum, stetig sich ändernde Druckablesungen vorzunehmen, wobei aus unten anzuführenden Gründen die Verbindung zum Entladungsraum nur ganz kurze Zeit aufrecht erhalten werden durfte. Infolgedessen erwies es sich als vorteilhafter, ein gewöhnliches offenes Manometerrohr zu verwenden und die sich ergebende Differenz im abgelesenen Druckwerte mit Hilfe der Gasgesetze jeweils rechnerisch zu ermitteln.

Das Manometer mußte durch einen Hahn (4) vom eigentlichen Entladungsraum getrennt sein, weil sonst der innere Manometerraum infolge von Diffusion auch durch die Kapillaren im Verlaufe der gewöhnlich mehrere Stunden währenden Versuche wesentliche Störungen verursacht hätte. Die Quecksilbersäule des Manometers wurde auf beiden Seiten mit einer kleinen Menge Paraffinöl überschichtet. Dadurch gelang es, die Quecksilberkuppe, an welcher die Ablesung erfolgte, durch eine sehr lange Reihe von Versuchen vollkommen blank zu erhalten, da der nunmehr geringfügige Angriff des Quecksilbers (Ozon, NO_2) durch eine Art spülende Wirkung des Öls leicht beseitigt wurde. Kleine Schwankungen in der Höhe der Paraffinölschicht, die sich infolge des langsameren Nach-

fließens des Öls manchmal einstellten, waren bedeutungslos, da erst $15 \cdot 4 \text{ mm}$ unseres Paraffinöls einer Druckdifferenz von 1 mm Hg entsprachen.

Zur Konstanthaltung der Temperatur war eine Kühlung der inneren Belegflüssigkeit nötig, während die Temperatur der großen, zirka 10 l betragenden Wassermasse der äußeren Belegung nur bei lange fortgesetzter Entladung um einige Zehntelgrade anstieg. Zu diesem Zwecke wurde eine indirekte Kühlung durch ein entsprechend in U-Form gebogenes Glasrohr von ungefähr 1 cm lichter Weite bewirkt und dieses zur Vermeidung von Erdschluß mit einer von der Wasserleitung isolierten Zu- und Ableitung des Kühlwassers, die durch Schraubenquetschhähne nach Bedarf reguliert werden konnte, versehen. Gegenüber der direkten Kühlung durch fortwährende Erneuerung der inneren Belegflüssigkeit hat die hier angewendete Kühlmethode schon den Vorzug der in mehrfacher Hinsicht bequemeren Handhabung, erschien aber geradezu geboten, da die Temperatur verfolgt werden mußte. Da eine unmittelbare Messung der Temperatur im Gasinnern ausgeschlossen war, konnte sie nur als Mittelwert der Temperaturen der Belegflüssigkeiten an den beiden Glaswänden mit Hilfe zweier Thermometer (T_1 und T_2) bestimmt werden.

Die Dimensionen der drei verwendeten Siemensröhren aus Thüringer Apparatenglas, von denen sich Siemensrohr I und II im wesentlichen nur durch die Dicke des Glases unterschieden, waren die folgenden:

	Siemensrohr		
	I	II	III
Abstand der Elektrodenflächen	$4 \cdot 1 \text{ mm}$	$4 \cdot 0 \text{ mm}$	zirka 1 mm
Dicke des äußeren Glasrohres	$1 \cdot 0 \text{ mm}$	$1 \cdot 3 \text{ mm}$	
» » inneren »	$0 \cdot 7 \text{ mm}$	$1 \cdot 1 \text{ mm}$	zirka 1 mm
Äußerer Durchmesser	43 mm	$45 \cdot 5 \text{ mm}$	$42 \cdot 5 \text{ mm}$
Länge des Entladungsraumes	$28 \cdot 5 \text{ cm}$	$30 \cdot 0 \text{ cm}$	$28 \cdot 5 \text{ cm}$
Volum (V ; 0° , 760 mm) (zwischen den Hähnen 3, 4 und 5)	137 cm^3	141 cm^3	$32 \cdot 6 \text{ cm}^3$

Unterhalb einer durch die Dimensionen der Siemensröhre bestimmten Potentialdifferenz spricht die Röhre nicht an, d. h.

es tritt kein Leuchten ein und, was damit auf das innigste zusammenhängt, auch keine merkliche chemische Wirkung.¹ So fand z. B. im Siemensrohr I und II bei unterbrochenem Gleichstrom in Luft bei 3000 Volt eine gleichmäßige Entladung statt; bei Anwendung von Wechselstrom hingegen konnte erst bei 11.000 Volt ein regelmäßiger Entladungsverlauf erzielt werden.

II. Analytische Methoden.

1. Die Bestimmung der nitrosen Gase.

Um bei der Bestimmung der säurebildenden Stickstoffoxyde, die bei der stillen Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen entstehen, über die Verlässlichkeit und die Fehlergrenzen der anzuwendenden analytischen Methode im klaren zu sein, wurden vor allem eine Reihe von Versuchen durchgeführt, indem gemessene Mengen NO mit Luft gemischt und dann analytisch bestimmt wurden.²

Im Hinblick auf die späteren Versuche wurde hierbei die Siemensröhre als Mischraum verwendet. Das Gasmisch, welches jetzt $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ enthielt, wurde unter Durchleiten von getrockneter kohlendensäurefreier Luft in die Absorptionvorlage übergeführt.

Als solche erwies sich ein im Prinzip von Fischer und Massenez³ angegebener Apparat als sehr vorteilhaft; er bestand aus einem einseitig geschlossenen, schwach geneigten Rohre von ungefähr 1·5 cm innerer Weite, das 30 bis 40 cm³ Flüssigkeit faßte; das Gas trat durch eine bis an das geschlossene Ende reichende Kapillare in kleinen Bläschen ein und wurde seitlich weitergeleitet. Es wurden, dem Volumen des Siemensrohres entsprechend (137 cm³), zirka 1·5 l Luft in

¹ Vgl. z. B. Hemptinne, Z. phys. Ch., 22, 483 (1897); Warburg, Ann. d. Phys. (4) 13, 464 (1904).

² Das Stickoxyd wurde nach Emich (Monatshefte für Chemie, 13, 73 [1892]) aus nitrosen Säure und Quecksilber entwickelt, durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und über Quecksilber aufbewahrt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte mittels Ferrosulfatlösung.

³ F. Fischer und K. Massenez, Z. f. anorg. Ch., 52, 202 (1907).

ungefähr 3 Stunden zur Übertreibung in das Absorptionssystem verwendet.

Was nun die Wahl des Absorptionsmittels betrifft, so ergibt sich aus den zahlreichen Arbeiten, die über die Absorption von nitrosen Gasen durchgeführt wurden und die in manchen Punkten nicht übereinstimmende Resultate geliefert haben, jedenfalls, daß für die Bestimmung der Gesamtmenge an säurebildenden Stickoxydgasen konzentrierte Schwefelsäure (nacherige Messung als NO im Lunge'schen Nitrometer) und Kalilauge ziemlich gleichwertig sind. Wegen der bei unseren Versuchen zu gewärtigenden geringfügigen Mengen an Stickoxyden wurde die acidimetrische Methode herangezogen.

Es gelingt bei Anwendung von $n/5$ -¹ und $n/10$ -Lauge² und, wie unten angeführte Versuche zeigen, auch von $n/20$ -Lauge, im strömenden Gase Absorption von 95 bis 98⁰/₀ der vorhandenen NO-Menge zu erlangen. Der Verlust ist durch die Zersetzung der Nitrite bedingt.³

Wegen der hierdurch bedingten Unsicherheit erschien es als wünschenswert, vollständige Absorptionen zu erzielen. Dies gelingt dadurch, daß HNO₂ im Entstehungszustande zu HNO₃, beziehungsweise $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ zu N₂O₅ oxydiert wird. Durch einen Überschuß von Sauerstoff gelingt es im allgemeinen nicht, eine vollkommene Oxydation zu erzielen.⁴ Bei Gegenwart von Ozon hingegen erhält man vollkommene Absorption von N₂O₄ in Kalilauge;⁵ denn N₂O₄ wird von O₃ spontan zu N₂O₅ oxydiert.⁶

Im folgenden wurde mit $n/20$ -Lauge unter Verwendung kohlenstofffreien Wassers und Phenolphthalein als Indikator und Rücktitration mit $n/10$ -Säure gearbeitet.

¹ G. Lunge und E. Berl, Z. f. angew. Ch., p. 807, 857, 881 (1906).

² F. Russ, diese Sitzungsber., 115, IIa, 1619 (1906).

³ Abegg und Pick, Z. f. anorg. Ch., 51, 1 (1906).

⁴ Lunge und Berl, Chem. Ztg., 28, 1243 (1904).

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

⁶ Helbig, l. c. — Foerster und Grolée, Z. f. Elektroch., 12, 550 (1906). — Foerster und Koch, Z. f. angew. Ch., 21, 2161, 2209 (1908).

Tabelle I.

Absorption von N_2O_4 in $n/20$ KOH.

Versuchsnummer	An-gewandte NO-Menge (0°, 760 mm)	Kubik-zentimeter $n/20$ KOH	Titer der KOH in Kubik-zentimetern NO	Gefundenes NO	
				0°, 760 mm	in Prozenten des an-gewandten
a) Direkt:					
I	4·18.	3·00	1·366	4·10	98
II	7·56	5·30	1·353	7·17	95
b) Unter Beimischung von Ozon:					
III	4·62	3·45	1·366	4·71	102
IV	5·82	4·30	1·366	5·87	101

Die Resultate erscheinen stets als etwas zu hoch infolge des nötigen Überschusses an Lauge zur Erzeugung des Farbumschlages beim Phenolphthalein sowie wegen der geringen CO_2 -Menge, die während der Titration aus der Luft absorbiert wird.

Die Tabelle I zeigt somit, daß in KOH allein die Absorption nicht vollkommen ist, wohl aber bei Gegenwart von Ozon.

Die Beimischung von Ozon zum Gasgemenge während der Absorptionsperiode bedingt eine erhebliche Komplizierung der Apparatur; es lag daher nahe, zu prüfen, ob nicht ein anderes Oxydationsmittel die Wirkung des Ozons ersetzen könnte. Als solches sollte sich Wasserstoffsperoxyd erweisen, das in verdünnter Lösung salpetrige Säure rasch und vollständig zu oxydieren vermag.¹

Durch Schütteln mit einer sehr verdünnten H_2O_2 -Lösung gelingt es, nitrose Gase quantitativ zu absorbieren.² Gleich-

¹ Busch, Ber. Deutsch. chem. Ges., 39, 1401 (1906).

² Haber und König, Z. f. Elektroch., 13, 297 (1907). Siehe auch Wilfarth, Z. f. analyt. Ch., 23, 587 (1884), der die acidimetrische Bestimmung nach erfolgter Absorption in (alkalischer) Wasserstoffsperoxydlösung anwendete.

zeitig gestattet diese Methode, den Versuchsfehler zu verringern, da an Stelle der indirekten Titration eine direkte tritt.

Es handelte sich für die Festlegung dieser Methode um den Nachweis, ob H_2O_2 strömende nitrose Gase (beziehungsweise HNO_2) in dem beschriebenen Absorptionssystem sofort zu HNO_3 oxydiert, obwohl Lunge¹ unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen vollständige Absorption nicht erzielen konnte; ferner ob nicht ein Verdampfungsverlust an HNO_3 eintreten kann. Nun besitzen HNO_3 - H_2O -Gemische bei ungefähr 66 % HNO_3 ein Dampfdruckminimum² und der Partialdruck der HNO_3 ist daher bei der geringen Konzentration der entstehenden Lösung so niedrig,³ daß praktisch nur Wasser abdestilliert.

Es ergaben der Reihe nach 0·3-, 0·6- und einprozentige Lösungen bei Anwendung von nur einer Vorlage unzureichende Oxydation; hingegen gelang unter Einschaltung von zwei mit einprozentiger H_2O_2 -Lösung beschickten Vorlagen vollständige Absorption. Mit 1½-prozentiger H_2O_2 -Lösung konnte nun auch schon in einer Vorlage der Zweck erreicht werden. Als Wasserstoffsperoxydlösung wurde das meist ganz säurefreie 30-prozentige Präparat angewendet. Durch Parallelversuche wurde auf einen eventuellen Säuregehalt desselben geprüft.⁴

¹ Lunge, Z. f. angew. Ch., 568 (1890).

² H. E. Roscoe, Liebig's Annalen, 116, 203 (1860). — Foerster und Koch, l. c.

³ A. Saposchnikoff, Z. f. phys. Ch., 53, 225 (1905).

⁴ Der Farbenumschlag des Phenolphthaleins zeigte sich in Gegenwart von H_2O_2 -Lösung wohl etwas schwächer, war aber immerhin deutlich erkennbar.

Tabelle II.

Absorption von N_2O_4 in $1\frac{1}{2}$ prozentiger H_2O_2 -Lösung.

Versuchsnummer	Angewandte NO-Menge (0°, 760 mm)	Kubikzentimeter $n_{20}^{1/20}$ KOH	Titer der KOH in Kubikzentimetern NO	Gefundenes NO	
				0°, 760 mm	in Prozenten des angewandten
V	3·85	2·85	1·366	3·88	101
VI	4·55	3·50	1·366	4·70	102
VII	3·07	2·30	1·353	3·11	101
VIII	1·46	1·10	1·353	1·49	102

Durch das positive Ergebnis der Versuche mit H_2O_2 -Lösungen dürfte auch die naheliegende Frage gelöst erscheinen, ob sich nitrose Gase bei Gegenwart von überschüssigem Ozon nicht einfach in Wasser vollständig absorbieren lassen. Die zu diesem Zwecke nötige Oxydation erfolgt hier schon am Gase selbst und das entstandene N_2O_5 wird vom Wasser leicht aufgenommen. Der mögliche Absorptionsverlust durch Verdampfung von HNO_3 kommt, wie auch die H_2O_2 -Versuche gezeigt haben, nicht in Betracht.

2. Ozonbestimmung.

Die analytische Bestimmung des Ozons erfolgte durch Absorption in neutraler JK-Lösung, die sich nach den Arbeiten von Ladenburg und Quasig¹ als einwandfrei erwiesen hat, und zwar diente hierzu wieder die oben beschriebene Vorlage, die eben für Ozonabsorption angegeben worden war. Im vorliegenden Fall aber ist Ozon stets in Gegenwart von N_2O_5 vorhanden; ob nun durch die entstehende HNO_3 das bei der Absorption des Ozons in JK gebildete KOH überneutralisiert wird, hängt von dem gegenseitigen Mengenverhältnis ab und konnte erst auf Grund der Entladungsversuche erkannt werden. Saure Jodkalilösungen aber ergeben nach Ladenburg und Quasig zu hohe Ozonwerte. Wollte man aber diesem Fehler

¹ Ladenburg und Quasig, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 34, 1184 (1901).

auf jeden Fall vorbeugen, so mußte eine Flüssigkeit vorgeschaltet werden, welche die Säure zurückhält, ohne auf Ozon zu wirken. Als solche würde hier, wie oben gezeigt, schon Wasser genügen, da die Löslichkeit des Ozons in Wasser gering ist; unter den einander widersprechenden Angaben in der Literatur erscheint diejenige, nach welcher Wasser nur 0·01 seines Volumens an Ozon löst, als die verlässlichste.¹

Es schien daher auch die gleichzeitige quantitative Bestimmung von Ozon und N_2O_5 durchführbar; warum dies nicht geschah, wird weiter unten erörtert werden. Um ferner eine Zersetzung der HNO_3 zu vermeiden, wurde häufig statt Wasser eine verdünnte angesäuerte Kaliumpermanganatlösung vorgeschaltet, die mit Ozon nicht reagiert.

Die Absorption nahm bei diesen Versuchen ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch; bei späteren Bestimmungen mußte aber die Absorptionsgeschwindigkeit erhöht werden. Hierbei treten weiße Nebel, wahrscheinlich von J_2O_5 auf, welche aber bei der Einführung der Gase durch Kapillaren in die JK-Lösung nach Jahn² nur so geringe Verluste hervorrufen, daß sie vollkommen vernachlässigt werden dürfen.

In jedem Falle wurde das ausgeschiedene Jod nach vorherigem Ansäuern mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat titriert.

III. Entladungsversuche in Luft.

Wie bereits erwähnt, war die Aufgabe, die bei der Erscheinung von Hautefeuille und Chappuis sich abspielenden chemischen Vorgänge durch kinetische Verfolgung des Reaktionsverlaufes kennen zu lernen.

Zur Feststellung der nach bestimmten Zeiten der Entladung vorliegenden Gaszusammensetzung mußte die gesamte Gasmenge der analytischen Bestimmung zugeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde in jedem Falle die Entladung eine gewisse Zeit durchgeführt und nach Abstellung wurden die

¹ A. Ladenburg, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 31, 2508 (1898).

² St. Jahn, Z. f. anorg. Ch., 60, 337 (1908).

Gase durch eingesaugte Luft im langsamen Strom in das Absorptionsgefäß gedrängt.

Es mußte vor allem festgestellt werden, ob man es in der Hand habe, die äußeren Bedingungen derart zu fixieren, daß bei verschiedenen Versuchen nach gleichen Zeiten der gleiche Fortschritt der chemischen Reaktionen zu verzeichnen sei. Eine bejahende Antwort war schon zweifelhaft, da viele Forscher, vor allem Warburg, eine starke Veränderlichkeit des Elektrodenmaterials bei fortdauernder Benutzung verzeichnen. Tatsächlich zeigte sich, daß unter sonst gleichartigen Bedingungen mehr oder weniger starke Schwankungen im zeitlichen Verlauf eintraten. Auf welche Weise die Durchführung dennoch möglich sein sollte, lehrten die folgenden Versuchsreihen.

Ein wichtiger Anhalt für den Fortgang der Reaktionen im Gasinnern war durch die Druckmessung gegeben. Die Ablesungswerte mußten innerhalb eines Versuches, um miteinander vergleichbar zu sein, auf den Anfangszustand des Volumens, der Temperatur und des äußeren Druckes zurückgeführt werden. Zugleich wurden sämtliche Druckwerte, um auch die verschiedenen Versuche zueinander in Beziehung zu bringen, auf 760 *mm* bezogen.

Was die Reduktion auf das ursprüngliche Volumen betrifft, die an jeder vom Anfangswert verschiedenen Ablesung vorgenommen werden mußte — von der Anbringung eines Niveaurohres wurde aus den eingangs besprochenen Gründen abgesehen — so war sie durch folgende Rechnung zu ermitteln.

Bedeutet:

V_S das Volumen des Siemensrohres zwischen den Hähnen,
 V_M das Volumen des Manometerrohres von Hahn 4 bis zum Niveau der Manometerflüssigkeit,

$$V = V_S + V_M,$$

dV die Volumendifferenz im Stande der Quicksilberkuppe zur Anfangsablesung,

$dV = q \cdot h$ (q = innerer Querschnitt des Manometerrohres = 24 *mm*²; h = Höhe der Hg-Säule im inneren Schenkel, gewöhnlich = $\frac{1}{2}$ Ablesung),

p der im Gefäße jeweils herrschende Gasdruck,
 $\pm dp$ die an der Ablesung anzubringende Korrektur,
dann ergibt sich nach den Gasgesetzen:

$$\frac{V \pm dV}{V} = \frac{p \pm dp}{p}$$

und hieraus:

$$dp = \frac{dV}{V} \cdot p.$$

Bei 760 *mm* äußerem Druck beträgt z. B. dp für $h=10$ *mm* Hg (Ablesung = 20 *mm* Hg) 1.15 *mm* für Siemensrohr I und II, 5.2 *mm* für Siemensrohr III, bei einem möglichen Fehler von 3 bis 4%, Da für ein Siemensrohr V konstant und dV der Höhe der Hg-Säule proportional ist, wurde zur Vereinfachung der Rechnung für je 1 *mm* der Wert $\frac{dV}{V}$ berechnet und in eine Tabelle eingetragen; es genügte dann, den der Ablesung entsprechenden Wert mit dem jeweils im Innern herrschenden Druck zu multiplizieren, um die »Volumkorrektur« (V. K.), wie sie genannt werden soll, zu erhalten.

Nunmehr mußten die Schwankungen der Temperatur im Laufe eines Versuches berücksichtigt werden; als Temperatur des Gasinnern haben wir auch während der Entladung das Mittel aus den Thermometerablesungen in den beiden Belegflüssigkeiten angenommen. Diese Korrektur, die entsprechend als »Temperaturkorrektur« (T. K.) bezeichnet werden soll, ergibt sich zu $\frac{p}{T}$ pro 1° C., wobei p der jeweils im Innern herrschende Druck und T die betreffende absolute Temperatur vorstellen. Sie beträgt bei 760 *mm* Hg und 15° C. für 1° C. 2.6 *mm*.

Bei den Entladungen beobachtet man, wie bekannt, nach Abstellung auch bei vollkommen konstant gehaltener Temperatur ein plötzliches Sinken des Druckes, das bei Anwendung hoher Spannungen einen recht beträchtlichen Wert erreichen kann.¹ Da dieser scheinbare Überdruck sich unter sonst

¹ Vgl. z. B. Le Blanc und Davies, Z. f. Elektroch., 14, 361 (1908).

gleichen Bedingungen geradezu als ein Maß der elektrischen Energie darzustellen scheint, glauben wir, daß er der kinetischen Energie der übergehenden Elektronen entspricht und dadurch den Mittelwert der kinetischen Energie des gesamten Gases erhöht. Er wäre daher mit einer Temperaturerhöhung während der Entladung zu vergleichen. Dieser »Temperaturvorsprung« (T. V.) wurde durch öftere Stichproben während jedes Versuches ermittelt. Welchen Grund diese Erscheinung auch haben mag, jedenfalls muß der entsprechende Druckwert zu jeder Ablesung, die während der Entladung vorgenommen wurde, zugezählt werden.

Es erübrigte nunmehr, Schwankungen des äußeren Barometerstandes in Betracht zu ziehen und die so erhaltenen Werte des Druckes mit einem dem Anfangsdruck des betreffenden Versuches entsprechenden Faktor zur Reduktion auf 760 *mm* zu multiplizieren. (Der Faktor beträgt z. B. für 740 *mm* 1·027). Die so berechneten Werte sind in den Tabellen mit S. K. (Schlußkorrektion) bezeichnet.

Bei den folgenden orientierenden Vorversuchen werden der Kürze halber nur die Ablesungen und die berechneten Endwerte (S. K.) angeführt. Für die sich anschließenden Grundversuche werden als Beispiele der Berechnungen die vollständigen Tabellen wiedergegeben.

A. Vorversuche.

Diese wurden in Siemensrohr I durchgeführt.

Der Entladungsraum wurde vor jedem Versuch mit trockener, von Kohlensäure befreiter Luft gefüllt. Während der Entladung wurde nach gewissen Zeiträumen (in der Tabelle in Minuten angegeben) durch kurzes, zum Druckausgleich eben hinreichendes Öffnen des Manometerhahnes die Ablesung vorgenommen, gleichzeitig die Thermometeranzeigen innen und außen verzeichnet und der äußere Barometerstand verglichen. Die Ablesungen sind als Minderdruck in Millimetern Hg angegeben.

Der Zeitpunkt der Erreichung des Druckminimums, auf den die Braunfärbung des Gases unter starker Drucksteigerung

erfolgt, ist ebenso wie der zugehörige Druckwert hervor-
gehoben. Die Entladung wurde gewöhnlich bis zur Erreichung
des stationären Zustandes durchgeführt, in welchem das Gas
wieder farblos erscheint.

In den ersten Versuchen (Nr. 1 bis 8) bedeckten die Beleg-
flüssigkeiten nur zirka neun Zehntel der Höhe des Entladungs-
raumes. Bei den Versuchen Nr. 2 bis 4 fehlen die Daten für
die elektrischen Größen.

In den Tabellen bedeuten:

t^0 Mitteltemperatur der beiden Belegflüssigkeiten,

b reduzierter Barometerstand in *mm* Hg,

J_p primäre Stromstärke,

E_p primäre Spannung,

E_s sekundäre Spannung,

V. K. Volumkorrektur,

T. K. Temperaturkorrektur,

T. V. Temperaturvorsprung,

S. K. Schlußkorrektur.

I. Versuche mit Gleichstrom.

a) 2800 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 1.

$$J_p = 2.0 \text{ Ampere, } E_p = 22 \text{ Volt, } E_s = 6000 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14.9	739.5	0.0		0.0
2	15.3		1.5	1.5	2.6
5	15.6		4.5		6.9
10	15.8		8.5		11.3
20	16.0		10.0		14.0
40	16.1		11.5		17.1
60	15.9		14.0		19.3
80	15.5		16.5		21.0
100	15.6		17.5		22.6
120	16.2		19.0		25.8
140	16.5		20.0		27.5
160	16.3		22.0		29.1
176	16.3	739.5	22.5	1.5	29.6
178	16.3		21.0	Braun- färbung	28.0
180	16.5		17.0		24.1
183	16.6		14.0		21.4
202	16.6		6.0		12.7
295	16.4		— 5.5		0.5
310	16.4		— 5.5	2.0	0.5
nach Abstellung	16.4	739.0	— 3.5		0.7

Versuch Nr. 2.

 E_s größer als bei 1.

Zeit in Minuten	t°	b	Ableseung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14·2	740·5	0·0	2·0	0·0
2	14·7		3·0	2·0	6·8
5	15·2		4·5		9·4
10	15·6		6·0		12·2
25	16·0		12·0		19·7
35	16·1	740·0	15·0		23·9
55	16·1		20·0		29·4
57	16·1	740·0	20·5	2·0	29·9
58	16·2		13·0		21·2
60	16·3	739·5	9·0		18·5
63	16·4		5·0		14·2
70	16·5		— 2·0		7·0
75	16·6		— 5·0		3·8
80	16·6	739·0	— 7·5		1·1
90	16·5		— 8·5		0·5
120	16·6	738·5	— 9·0	2·0	0·7
nach Abstellung	16·2		— 6·0		0·7

Versuch Nr. 3.

 E_s größer als bei 2.

Zeit in Minuten	t°	b	Ableseung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	13·5	740	0·0		0·0
3	15·1		1	4·5	10·3
5	15·6		2·5		13·0
10	16·1		6·0		17·9
20	16·4		12·0		24·8
30	16·1		15·5		28·1
35	16·2	740	16·0	4·5	29·2
36	16·2		13·0		25·9
38	16·4		0·0		12·3
40	16·3		— 3·0		8·5
45	16·2		— 7·0		4·2
50	16·1		— 9·0		1·5
100	16·4	740·5	— 10·0	5·0	1·0
nach Abstellung	16·2		— 5·0		1·1

Versuch Nr. 4.

 E_s größer als bei 3.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14·9	736·5	0·0		0·0
2	15·8		— 1·0	7·0	8·8
5	16·6		0·0		11·9
10	17·1		3·5		16·7
20	17·6		10·0		25·1
28	17·7	736·5	—	7·0	28·5
30	17·7		2·0		12·4
32	17·8		— 9·5		4·7
35	17·8		—16·0	11·5	2·0
40	18·1		—18·5		0·5
55	18·1		—18·5	11·5	0·5
nach Abstellung	17·1	736·5	— 5·0		0·4

Versuch Nr. 5.

 $J_p = 5·0$ Ampere, $E_p = 47$ Volt, $E_s = 13.000$ Volt.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	14·2	748·0	0·0		0·0
5	16·6		— 7·5	18·0	16·8
7	17·4		— 5·5		20·8
8	17·5		— 4·0		22·3
12	17·6	748·0	0·5	18·0	27·7
16	19·3		8·5		4·4
20	17·9		— 7·5		1·7
35	17·3	748·5	— 5·5		1·6

b) 1400 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 6.

$$J_p = 1.3 \text{ Ampere, } E_p = 14 \text{ Volt, } E_s = 3900 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	15.2	739.5	0.0		0.0
2	15.4		2.5	0.0	3.3
5	15.5		3.5		4.8
10	15.6		5.5		7.0
25	15.7		8.5		10.8
60	16.1		11.5		15.0
125	16.4		15.5		19.9
180	16.8		17.5		23.1
200	16.9		18.5		24.7
240	17.4		19.5		26.8
280	17.6		20.5		28.5
320	17.5		22.0		29.5
340	17.7		22.5		30.5
370	18.0		22.5		31.4
375	18.0	739.5	22.5	0.0	31.4
377	18.1		20.5		29.6
379	18.1	739.5	17.5		25.3
					Abstellung

II. Versuche mit Wechselstrom (50~).

Versuch Nr. 7.

$$J_p = 3.0 \text{ Ampere, } E_p = 40 \text{ Volt, } E_s = 11.000 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	13.3	739.5	0.0		0.0
5	13.9		4.5	0.0	6.4
15	14.2		8.5		11.6
30	14.6		11.5	1.0	16.9
50	15.6		13.0		21.3
70	15.8		17.5		26.6
80	15.6		20.0		29.0
84	15.6	739.5	20.5	1.0	29.4
88	15.6		5.5	12.5	25.0
90	16.2		-13.5		5.8
105	16.5		-19.5	12.5	0.3
nach Abstellung	16.5	739.5	-7.5		0.4

Versuch Nr. 8.

$$J_p = 4.5 \text{ Ampere, } E_p = 55 \text{ Volt, } E_s = 15.000 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	S. K.
0	17.3	736.7	0.0		0.0
2	18.8		— 8.5	13.5	8.6
5	20.0		— 5.5		15.2
10	20.1		2.0		23.7
12	20.2		3.5		25.5
14	20.3	736.7	5.5	13.5	28.0
16	20.4		—17.0	13.5	3.6
18	20.4		—19.5		0.9
29	20.5		—19.5	13.5	1.2
nach Abstellung	19.7	736.7	— 4.5		1.3

Diese Versuche sind in Fig. 2 und 3 (Taf. I) graphisch dargestellt.

Es ergibt sich also zunächst, daß der Verlauf der Entladung im abgeschlossenen Luftvolumen in der beschriebenen Weise stets eintritt und auch die qualitative Verfolgung bestätigte die Befunde früherer Untersuchungen.¹

Der Druck fällt also zuerst rasch, dann langsamer, bis in einem gegebenen Augenblick ein scharfer Knick der Druck-

¹ Das für den Nachweis von Ozon und Stickstoffdioxyd verwendete Präparat von Arnold und Mentzel (Ber. Deutsch. Chem. Ges., 35, 1324 [1902]), das Tetramethyl-di-*p*-diamidodiphenylmethan, ist absolut verlässlich, wenn man die von Fischer und Marx (Ber. Deutsch. Chem. Ges., 39, 2555 [1906]) besprochenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Danach ist vor allem darauf zu sehen, daß das »Tetramethylbasenpapier« stets feucht bleibt, weil sonst auch bei Gegenwart von Ozon an Stelle der Violett-färbung ein gelber Ton auftritt, der Stickstoffoxyde vortäuschen könnte. Das Reagens wird zwar durch Zugabe von Kaliumacetat oder freier Essigsäure zur alkoholischen Lösung noch viel empfindlicher, doch tritt nach einiger Zeit auch Blaufärbung an der Luft ein; deshalb wurde dieser Zusatz unterlassen.

Zeitkurve auftritt. Bis zu diesem Punkte ist Ozon nachweisbar, von da ab gleichzeitig mit der Braunfärbung des Gases nur mehr Stickstoffperoxyd. Der Zeitraum bis zum plötzlichen Anstieg der Druckwerte entspricht somit der »Ozonperiode«.

Außerdem geben aber diese Versuche neue wichtige Andeutungen, die aus dem Kurvenbild und der folgenden Zusammenstellung erkennbar sind.

Tabelle 1.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

(Nr. 1 bis 8.)

Versuchsnummer	Druck- minimum	End- druck	Dauer der Ozon- periode (in Minuten)	Stromform	Sekundäre Spannung (in Volt)	Temperatur- vorsprung (in Milli- metern Hg) in der Ozon- periode
	in Millimetern Hg					
6	31·4	—	375	Gleichstrom, 1400 Unter- brechungen pro Minute	3900	0·0
1	29·6	0·7	176		6000	1·5
2	29·9	0·7	57	2800 Unter- brechungen pro Minute	— (> als in Versuch 1)	2·0
3	29·2	1·1	35		— (> als in Versuch 2)	4·5
4	28·5	0·4	28		— (> als in Versuch 3)	7·0
5	27·7	1·6	12		13000	18·0
7	29·4	0·4	84	Wechsel- strom	11000	1·0
8	28·0	1·3	14		15000	13·5

Der Besprechung muß vorausgeschickt werden, daß diese Versuche nur orientierenden Wert besaßen und quantitative Schlüsse mit Vorsicht gezogen werden durften. Jedenfalls aber zeigten sie die überraschende Tatsache, daß der Minimumdruck im Siemensrohr I trotz der starken Variierung der

elektrischen Verhältnisse nicht sehr schwankt. Ergibt sich doch bei Steigerung der Sekundärspannung auf mehr als das Dreifache, bei Verschiedenheit der Unterbrechungszahl und sogar bei Änderung der Stromform eine Differenz von $3 \cdot 7 \text{ mm Hg}$, also nur 10% der Werte.

Im Zusammenhange mit dem Umstande, daß auch der Verlauf der Kurven ziemlich analog erscheint, war der Schluß naheliegend, daß die chemischen Vorgänge in den Gasen, welche ja die Kontraktion hervorrufen, wohl wenig voneinander abweichen.

Eine Veränderung der elektrischen Größen würde somit am Verlaufe der chemischen Reaktionen wesentlich nur die Geschwindigkeit beeinflussen, letztere allerdings in so starkem Maße, daß der ursprüngliche Plan, die analytischen Bestimmungen nach bestimmten Zeiten der Entladung vorzunehmen, aufgegeben werden mußte. Denn ganz abgesehen davon, daß man mit Schwankungen der Primärspannung zu rechnen hatte, verändert sich das Glasmaterial durch die Entladung und damit die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß Siemensrohr I, welches anfangs selbst effektiven Spannungen von 13.000 Volt bei unterbrochenem Gleichstrom längere Zeit hindurch ausgesetzt worden war, gegen Ende der vorliegenden Untersuchungen bei nur 9000 Volt knapp oberhalb der Verblasungsstelle der beiden Röhren durchgeschlagen wurde.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der durch den Minimumdruck wahrscheinlich gekennzeichnete Zustand erreicht wird, wächst stark mit der Sekundärspannung, beziehungsweise mit der im Sekundärkreise verbrauchten elektrischen Energie. Betont sei noch, daß Wechselstrom eine geringere Wirkung wie Gleichstrom derselben Spannung zeigt.¹

Parallel mit der sekundären Energie steigt der Temperaturvorsprung und erreicht bei hoher Spannung bereits so bedeutende Werte, daß die Berechnung des Druckes aus der Ablesung schon mit einer größeren Unsicherheit behaftet wird;

¹ Vgl. auch G. Lechner, Z. f. Elektroch., 17, 414 (1911).

außerdem steigt dann die Temperatur des Gases trotz Kühlung in unerwünschter Weise. Noch ein weiteres Moment wurde als eine Fehlerquelle erkannt. Wie erwähnt, stand das Niveau der Belegflüssigkeit nur bis zu neun Zehntel der Höhe des Entladungsraumes. Durch Diffusion in den hiedurch bedingten toten Raum konnten Unregelmäßigkeiten hervorgerufen werden.

Sollte sich die geringe Abhängigkeit der Druckwerte von den elektrischen Größen bewahrheiten, so war ein neuer, von der Geschwindigkeit unabhängiger Weg für die kinetische Verfolgung der chemischen Reaktionen gegeben. Man könnte dann für einen bezüglich der Druck-Zeitkurve einwandfrei festgelegten Versuch die zu bestimmten Drucken zugehörigen chemischen Werte analytisch bestimmen und darauf gestützt auch die gewünschte Konzentration-Zeitkurve für die betreffenden elektrischen Bedingungen aufstellen.

B. Grundversuche.

Die folgenden Versuche sollten nun auf Grund der gewonnenen Erfahrungen den geforderten Zweck erfüllen und seien wegen ihrer Wichtigkeit für die ganze Arbeit ungekürzt wiedergegeben.

Gegenüber den früheren Versuchen mußte hier darauf gesehen werden, daß vor allem die Temperaturschwankungen innerhalb eines Versuches sowie einer ganzen Versuchsreihe womöglich nicht mehr als 2 bis 3° C. betragen, weil bei größeren Unterschieden vielleicht schon eine störende Beeinflussung durch die Temperatur erfolgt wäre, wie Warburg¹ an der Ozonisierung des Sauerstoffs gezeigt hat. Ferner mußten Versuche mit allzu großem Temperaturvorsprung ausgeschlossen werden und endlich sollte, wenn irgend möglich, wegen des Gases im Manometer, das vom gekühlten Entladungsraum abgesondert war, die Temperatur des Außenraumes von der im Gefäßinnern nicht allzu sehr abweichen.

¹ Warburg, Ann, d. Phys., (4) 9, 781 (1902).

In Anbetracht des Zieles, die Druckwerte zu den analytisch gefundenen Konzentrationen in Beziehung zu bringen, mußte noch eine rechnerische Operation vorgenommen werden:

Die Konzentrationen der Gasbestandteile mußten in Prozenten des Entladungsraumes, d. h. des durch die Hähne 3, 4 und 5 abgeschlossenen Volumens, ausgedrückt werden, während die Druckablesungen die Beziehung der Kontraktion zum Gesamtraum, nämlich der Summe von Entladungs- und Manometerraum, ausdrücken. Dies kommt bei dem kleinen Volumen der Siemensröhren sehr in Betracht und die nötige Korrektur erhöht etwas die Fehlergrenze. Man würde direkt vergleichbare Druckwerte nur erhalten, wenn der Manometerraum nicht von Null verschieden wäre. Aus diesem Grunde wurde bei Siemensrohr III ein kurzes Manometer verwendet. Daher sind sämtliche Druckwerte mit einem Faktor zu multiplizieren, der für kleine Schwankungen der Manometerflüssigkeit als konstant angenommen werden kann.

Er berechnet sich in der Nullage der Hg-Säule nach

$$\begin{aligned} \frac{V_S + V_M}{V_S} \text{ für Siemensrohr I} & \text{ zu } \frac{137 + 15}{137} = 1.11, \\ \text{» » II} & \text{ » } \frac{141 + 14}{141} = 1.10, \\ \text{» » III} & \text{ » } \frac{32 \cdot 6 + 3 \cdot 6}{32 \cdot 6} = 1.11. \end{aligned}$$

Die erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen an die Kolumne S. K. (Schlußkorrektion) als »reduzierter Druck« (red. Dr.) angefügt.¹

¹ Um über den Grad der Verlässlichkeit der korrigierten und reduzierten Druckwerte im klaren zu sein, wurde für die Rohre I und II die folgende Berechnung der Fehlerquellen angestellt:

Zu dem angenommenen Ablesungsfehler von 0.5 mm Hg muß für die Volumkorrektur, die mit einem Fehler von 3% behaftet sein kann, erst bei 50 mm Ablesung 0.1 mm in Betracht gezogen werden, während die Reduktion des Druckes auf das Entladungsvolumen mit 1% Fehlermöglichkeit erst bei

100 *mm* Ablesung mit 0·1 *mm* eine Rolle spielt. Für die Ablesungen während der Entladung bei stärkeren Temperaturschwankungen kommt eine Unsicherheit von 0·1° C., entsprechend 0·2 *mm* Druck, in Betracht.

Für die Versuche mit Stickstoff-Sauerstoffgemischen von Luftzusammensetzung beträgt somit der Fehler der korrigierten und reduzierten Druckwerte weniger als 1 *mm*, gewöhnlich zirka 0·5 *mm*. Für die später zu beschreibenden größeren Druckdifferenzen muß allerdings mit der Möglichkeit eines Fehlers von zirka 1 *mm* gerechnet werden.

Versuche in Siemensrohr I.

Gleichstrom, 2800 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 9.

$J_p = 1.95$ Ampere, $E_p = 23$ Volt, $E_s = 6300$ Volt.

$b = 746.5$ mm Hg, $t = 12^\circ$ C. (während des Versuches blieb die Außentemperatur konstant).

$b_{\text{red.}} = 744.9$ mm Hg.

Zur Beziehung auf 760 mm sind die korrigierten Werte mit dem Faktor $\frac{760}{744.9} = 1.020$ zu multiplizieren.

Zeit in Minuten	t°			b	Ablesung in Millimetern Hg	V. K.	T. K.	T. V.	S. K.	Red. Dr.	J_p	E_p	E_s
	innen	außen	Mittel										
0	10.5	10.7	10.6	744.9	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	1.95	23.0	6300
2	10.8	10.8	10.8		4.0	4.2	4.7	1.5	6.3	7.0			
5	11.0	10.8	10.9		6.5	6.9	7.7		9.4	10.4			
10	11.4	10.8	11.1		8.0	8.5	9.8		11.5	12.8			
20	12.4	11.2	11.8		9.5	10.0	13.1		14.9	16.5	1.9	23.5	
30	12.4	11.2	11.8		12.0	12.7	15.8		17.6	19.6			
50	11.2	11.4	11.3		17.0	18.0	19.8		21.7	24.1			

70	12.4	11.6	12.0	18.5	19.6	23.2	25.2	27.9	1.85	23.5	
90	13.2	11.7	12.5	20.0	21.2	26.0	28.1	31.2			
120	11.9	11.8	11.9	24.5	25.9	29.2	31.3	34.7			
140	12.7	12.1	12.4	25.5	26.9	31.5	33.1	36.7			
160	12.7	12.0	12.4	26.5	28.0	32.5	34.1	37.9			
166	12.4	12.0	12.2	—	—	—	34.4	38.2	1.85	23.7	6500
167	12.4	12.0	12.2	25.5	26.9	30.9	32.5	36.1	1.85	23.0	
169	12.1	12.0	12.1	21.0	22.2	26.0	27.5	30.6			
173	12.0	12.0	12.0	17.0	18.0	21.6	23.1	25.6	1.85	22.5	
180	11.9	12.0	11.9	12.5	13.2	16.5	17.9	19.8			
190	11.8	12.0	11.9	8.0	8.5	11.9	13.2	14.6	1.85	22.0	
200	11.8	12.0	11.9	5.0	5.3	8.7	9.9	11.0		21.5	
220	12.0	11.8	11.9	— 0.5	— 0.5	2.9	4.0	4.4			
240	12.6	11.8	12.2	— 2.5	— 2.6	1.6	2.6	2.9		21.0	
260	12.6	11.8	12.2	— 4.0	— 4.2	0.0	1.5	1.7	1.85	20.5	
270	11.9	11.9	11.9	— 4.0	— 4.2	— 0.8	1.0	1.1			
285	11.7	12.2	11.9	— 4.0	— 4.2	— 0.8	1.0	1.1	1.85	20.5	5600
nach Abstellung	11.6	12.0	11.8	— 2.0	— 2.1	+ 1.0	1.0	1.1	0.00	0.0	

Versuch Nr. 10.

 $J_p = 3 \cdot 35$ Ampere, $E_p = 34$ Volt, $E_s = 9300$ Volt.

 $b = 751 \cdot 8$ mm Hg, $l = 13^\circ$ C. (konstant).

 $b_{red.} = 750 \cdot 0$ mm Hg.

$$\frac{760 \cdot 0}{750 \cdot 0} = 1 \cdot 013.$$

Zeit in Minuten	β°			b	Ablesung in Millimetern Hg	V. K.	T. K.	T. V.	S. K.	Red. Dr.	J_p	E_p	E_s
	innen	außen	Mittel										
0	9·8	10·2	10·0	750·0	0·0	0·0	0·0	—	0·0	0·0	3·35	34·0	9300
2	11·4	10·2	10·8		1·5	3·6	6·0	6·0	9·7	10·8		34·5	
5	12·9	10·2	11·6		2·5	6·8			13·0	14·4			
11	13·6	10·4	12·0		6·5	12·1			18·3	20·3	3·3	34·5	
17	13·6	10·8	12·2		10·0	16·3			22·6	25·1			
19	13·4	11·0	12·2		11·0	17·3			23·6	26·2			
25	13·2	11·2	12·2		14·0	20·5	6·0	6·0	26·9	29·8			
30	12·7	11·3	12·0		16·5	22·7			29·1	32·3			
35	12·6	11·4	12·0		18·5	24·7			31·1	34·5	3·3	34·0	
39·5	—	—	—	750·0	—	—		6·0	32·9	36·5	3·3	34·0	9300
40	12·5	11·5	12·0		13·0	18·9			25·2	28·0	3·3	33·0	
42	12·6	11·6	12·1		— 1·0	+ 4·5			10·6	11·8			
45	12·8	11·6	12·2		— 6·4	— 0·6			5·5	6·1	3·3	32·5	
50	12·8	11·7	12·2		— 13·0	— 7·8		9·5	1·7	1·9		32·0	
55	12·6	11·8	12·2		— 13·5	— 8·4			1·3	1·4	3·3	31·5	
60	12·6	11·8	12·2		— 13·5	— 14·3		9·7	1·3	1·4	3·3	31·5	8700
nach Abstellung	11·6	11·6	11·6	750·0	— 3·0	— 3·1		—	1·3	1·4	0·0	0·0	

Gleichstrom, 1400 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 11.

 $J_p = 2.4$ Ampere, $E_p = 25$ Volt, $E_s = 6900$ Volt. $b = 755.7$ mm Hg, $t = 14^\circ$ C. (konstant). $d_{\text{red.}} = 753.8$ mm Hg.

$$\frac{760}{753.8} = 1.008.$$

Zeit in Minuten	t°			b	Ablesung in Millimetern Hg	V. K.	T. K.	T. V.	S. K.	Red. Dr.	J_p	E_p	E_s
	innen	außen	Mittel										
0	12.2	11.4	11.8	753.8	0.0	0.0	0.0	—	0.0	0.0	2.4	25.0	6900
2	12.8	11.4	12.1		4.0	5.0	8.1	3.0	8.1	9.0			
5	13.6	11.4	12.5		6.0	8.2	11.3		11.3	12.5			
10	13.2	11.5	12.4		9.0	9.5	14.2		14.2	15.8	2.35	25.0	
20	12.0	11.8	11.9		15.0	16.2	19.4		19.4	21.5			
30	13.6	12.0	12.3		18.0	20.3	23.5		23.5	26.1			
40	12.2	12.2	12.2		20.5	22.7	25.9		25.9	28.8			
74	12.4	12.6	12.5		26.5	29.8	33.1	3.0	33.1	36.7			
76	—	—	—	753.8	—	—	—	—	33.3	37.0	2.35	25.0	6900
76.5	12.4	12.6	12.5		18.5	21.3	24.5		24.5	27.2		24.5	
81	12.6	12.6	12.6		7.0	9.5	12.6	3.0	12.6	14.0			
105	13.2	12.8	13.0		7.4	9.5	12.6	3.0	12.6	14.0			
185	14.4	13.4	13.9		— 7.0	— 4.2	— 7.4	5.0	— 7.4	0.8	2.30	22.5	
nach Abstellung	14.0	13.4	13.7		— 9.5	— 4.4	— 10.0	5.2	— 9.5	0.9	2.30	22.5	6200
					— 4.0	0.8	— 4.2	—	— 4.0	0.9	0.0	0.0	

Die Versuche Nr. 9, 10 und 11 haben somit die gehegten Erwartungen erfüllt. Ein Blick auf die Kurven (Fig. 4) lehrt, daß die Ablesungen, vor allem in der Ozonperiode, gewöhnlich nicht einmal die erlaubten Abweichungen aufweisen. Der Wert des Druckminimums (in den Tabellen hervorgehoben) ist durch Interpolation gewonnen, um nicht durch wiederholtes Hahn-öffnen Störungen durch Diffusion zu verursachen. Er nimmt, worauf schon die Vorversuche hindeuteten, mit steigender sekundärer Spannung oder richtiger mit steigender sekundärer Energie ein wenig ab, während die Geschwindigkeit, mit der dieser Punkt erreicht wird, stark zunimmt.

Der Versuch mit der halben Unterbrechungszahl von 1400 reiht sich vollständig ein, was nicht zu verwundern ist, da nach der Wirkungsweise des Quecksilberunterbrechers die Zahl der Unterbrechungen keinen Einfluß auf den Verlauf der Stromkurve nimmt.

Die Versuche Nr. 9 und 10 bilden nach dem oben ausgesprochenen Plane die Grundlage für die kinetische Verfolgung der chemischen Reaktionen während der Entladung.

Anschließend hieran seien aber vorerst die entsprechenden Versuche in Siemensrohr II und III wiedergegeben, die natürlich unter denselben Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurden; was die hier anzubringenden Umrechnungen anbelangt, so unterscheiden sie sich für Siemensrohr II bloß in dem Faktor zur Reduktion auf das Entladungsvolumen, für Siemensrohr III außerdem in der Volumkorrektur.

Die Tabellen erscheinen in der gekürzten Form, indem nur die Ablesungen und die reduzierten Druckwerte angegeben werden.

Versuche in Siemensrohr II.

Gleichstrom, 2800 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 12.

 $J_p = 1.9$ Ampere, $E_p = 22.5$ Volt, $E_s = 6200$ Volt.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	13.2	738.1	0.0	0.0	0.0	1.9	6200
2	13.5		6.0	1.5	9.7		
5	13.6		9.0		13.5		
11	13.7		12.5		18.0		
20	12.9		17.0		21.3		
30	13.1		19.5		24.8	1.85	
50	13.0		24.0		29.9		
75	13.4		28.0	1.0	35.3		
81	—	738.1	—		37.0	1.85	6200
82	13.4		22.5	1.0	28.7		6000
85	13.5		16.0		21.2		
91	13.6		10.5		14.8		
100	13.7		4.5		7.8		5900
110	13.1		2.5		3.8		
120	13.3		0.0		1.3		
130	13.4		- 0.5		1.1		
160	13.6		- 1.0	1.0	1.1	1.85	5900
nach Abstellung	13.4	738.1	0.5	0.0	1.1	0.0	0

Versuch Nr. 13.

$$J_p = 2.4 \text{ Ampere, } E_p = 25 \text{ Volt, } E_s = 6900 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	i°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	12.5	739.3	0.0	0.0	0.0	2.4	6900
2	13.0		6.5	2.5	10.9		7300
5	13.2		9.5		14.7		7400
15	13.8		14.0		23.3		
26	13.9		18.5		28.8		
33	13.5		21.5		31.3		
38	13.0		24.5		33.0	2.35	
42	12.7		26.0		34.5		
48	12.8		27.5	2.5	36.5		
49.5	—	739.3	—		37.0	2.35	7500
50	12.7		24.5		32.7		
52	12.7		17.5		24.3		
56	12.7		9.5		14.7		
65	12.9		- 0.5		3.4		6700
75	12.6		- 2.5	2.8	0.6		
80	12.9		- 3.0		0.6	2.35	6500
nach Abstellung	12.7	739.3	0.0	0.0	0.6	0.0	0

Versuch Nr. 14.

$$J_p = 3.35 \text{ Ampere, } E_p = 36 \text{ Volt, } E_s = 9900 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	i°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	12.9	746.7	0.0	0.0	0.0	3.35	9900
2	13.4		1.0	8.0	11.4		
5	14.1		5.5		18.8		
8	14.3		8.5		23.0		
10	14.4		10.5		25.6		
13	14.5		13.5		29.5		
15	14.5		15.0	8.0	31.4		
16	—	746.7	—		32.5	3.35	10000
16.5	14.5		13.0		28.9		
18	14.4		1.0		14.3		9800
23	14.7		-11.0	9.0	2.2		9600
27	14.4		-11.5		0.8		
30	14.1		-10.5	9.2	0.9	3.35	9400
nach Abstellung	13.4	746.7	- 0.5	0.0	0.9	0.0	0

Gleichstrom, 1400 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 15.

$$J_p = 1.4 \text{ Ampere, } E_p = 15 \text{ Volt, } E_s = 4100 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	12.4	739.6	0.0	0.0	0.0	1.4	4100
2	12.6		3.5	0.5	5.3		4400
5	12.6		6.5		8.8		
10	12.6		9.0		11.9		
25	12.8		12.5		16.6		4500
60	13.0		16.5		22.0		
100	12.9		21.0		27.1		4700
140	12.9		24.0		30.8		
180	13.1	739.4	26.5	0.0	33.8	1.35	
220	13.0	739.2	28.5		36.2		4800
260	13.2		30.0		38.6		
266	—	739.0	—		39.0	1.35	4800
266 }	13.3		30.0	0.0	38.5		
272	13.3		22.5		29.9		4500
280	13.3		17.5		24.6		
300	13.5	739.3	9.5		14.7		
340	13.4		2.0		5.5		
380	13.4	739.5	0.0		2.9		
400	13.4		- 1.5	0.3	1.2	1.35	3950
nach Abstellung	13.3	739.7	- 1.0	0.0	1.2	0.0	0

Versuch Nr. 16.

$$J_p = 2.45 \text{ Ampere, } E_p = 25 \text{ Volt, } E_s = 6900 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	12.5	744.5	0.0	0.0	0.0	2.45	6900
2	12.9		4.5	4.5	11.5		7000
5	13.3		6.5		15.2		
10	13.6		10.0		19.9		
20	13.7		16.5		27.0		
30	13.3		22.5	3.5	32.9		
38.5	—	744.5	—		37.0	2.4	7000
39	12.8		22.5		31.3		
40	12.8		16.0		23.8		6900
43	13.0		6.0		12.3		6700
45	13.1		3.5		9.8		
50	13.2		0.0		5.8		6600
60	12.9		- 4.0	5.0	2.0		6500
70	12.9		- 5.0	5.1	0.9	2.4	6500
nach Abstellung	12.8	744.5	0.0	0.0	0.9	0.0	0

Wechselstrom (50 ~).

Versuch Nr. 17.

$$J_p = 3.2 \text{ Ampere, } E_p = 40 \text{ Volt, } E_s = 11.000 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	i°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	11.8	726.7	0.0	0.0	0.0	3.2	11000
2	12.2		5.5	1.5	9.6	3.25	11100
5	12.4		7.5		12.5		
10	12.6		9.5		15.5	3.35	11500
20	12.8		13.5		20.9	3.4	
30	12.4		17.5		24.8		
50	12.5		22.5		31.0		
70	12.3		27.5	1.5	36.5		
73.5	—	726.7	—		37.5	3.4	11600
74	12.3		24.5		32.9		
78	12.9		2.0		7.4		
86	13.0		- 9.0	7.6	1.2	3.1	11500
nachAbstellung	13.5	727.0	- 3.0	0.0	1.2	0.0	0

Versuch Nr. 18.

$$J_p = 3.65 \text{ Ampere, } E_p = 45 \text{ Volt, } E_s = 12.500 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	i°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	11.9	730.8	0.0	0.0	0.0	3.65	12500
2	12.1		4.0	4.5	10.5		
5	12.5		7.0		15.2		
8	12.8		10.0		19.7		
13	13.0		13.0		23.9	3.8	12600
23	12.8		18.0		29.5		13000
30	12.6		22.5	4.5	34.2	3.85	
34	—	730.8	—		36.0	3.85	13100
34.5	12.6		20.0		31.2		
39	12.8		- 1.5		5.9	3.5	13200
45	13.1		- 9.5	8.3	1.6		
50	13.1		-10.0		1.0	3.5	13100
nachAbstellung	12.9	730.8	- 1.5	0.0	1.0	0.0	0

Die Ergebnisse in Siemensrohr I gewinnen somit durch die Versuche im zweiten Entladungsgefäß eine wertvolle Stütze. Auch hier zeigt sich die Analogie der Zeit-Druckkurven selbst bei ganz veränderten Stromverhältnissen (Fig. 5 und 6, Taf. I), ferner die starke Zunahme der Geschwindigkeit mit wachsender sekundärer Energie und wieder ergibt Wechselstrom erst bei viel höherer Spannung dieselbe Wirkung, da man mit 11.000 Volt in derselben Zeit das gleiche Druckminimum erreicht wie mit unterbrochenem Gleichstrom von ungefähr 6000 Volt (Nr. 17 und 12, 18 und 16). Ferner bestätigt der Vergleich der Versuche Nr. 13 und 16 die früher ausgesprochene Ansicht, daß innerhalb der untersuchten Grenzen die Zahl der Unterbrechungen des Gleichstroms von keiner großen Bedeutung ist.

Aber noch mehr: die erreichten Druckwerte stimmen sogar der Größe nach mit denen im Siemensrohr I überein. Was für das eine Entladungsgefäß gesagt wurde, kann daher verallgemeinert werden und der Einfluß des Gefäßmaterials, der stets beobachtet worden ist, zeigt sich bei gleicher Elektroden-*distanz*, die hier in beiden Fällen 4 *mm* beträgt, vor allem nur in der Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes. Siemensrohr II wirkte günstiger, da unter gleichen primären elektrischen Bedingungen dasselbe Ziel in kürzerer Zeit erreicht wurde.

Analog sind in beiden Gefäßen auch die Änderungen der elektrischen Größen. Bei unterbrochenem Gleichstrom steigt die Spannung im allgemeinen während der Ozonperiode und hat zur Zeit des Druckminimums ihr Maximum erreicht; sobald NO₂ auftritt, sinkt die Spannung rasch und gelangt beim stationären Zustand stets zu einem Werte, der sogar unter dem Anfangsbetrag liegt. Es ist anzunehmen, daß dann das Gasgemenge eine bessere Leitfähigkeit als das reine Stickstoff-Sauerstoffgemisch zeigt. Der Größe nach sind diese Änderungen der elektrischen Größen verschieden, sind aber bei niedriger Spannung viel deutlicher; daher läßt sich der Verlauf an den Versuchen Nr. 9 und 15 am besten verfolgen. Bei Wechselstrom liegen die Verhältnisse anders; hier zeigt sich wieder bei der Stromstärke ein den Spannungsänderungen bei Gleichstrom ganz entsprechendes Verhalten; die Spannung

steigt in der Ozonperiode an, bleibt aber dann auch beim Auftreten von NO_2 ziemlich konstant.

Versuche in Siemensrohr III.

Gleichstrom, 2800 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 78.

(Belegflüssigkeit: Wasser.)

$J_p = 1.95$ Ampere, $E_p = 23.0$ Volt. $E_s = 6300$ Volt.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	14.5	738.3	0.0	—	0.0	1.95	6300
2	14.7		11.5	0.5	17.3		
5	14.8		16.5		24.5	1.9	6200
10	14.7		22.5	0.5	32.8		
13.5	—	738.3	—		37.5	1.9	6200
14	14.5		23.5	0.5	34.8		
15	14.4		17.5		25.0		
17	14.3		9.0		12.8		
20	14.3		2.5		3.4	1.9	6600
23	14.3	738.5	0.0		0.6		
30	14.4	738.7	- 0.5	0.8	0.2		
35	14.4		- 0.5		0.2	1.9	6600
nach Abstellung	14.4	738.7	0.0	—	0.2		

Versuch Nr. 79.

(Belegflüssigkeit: einprozentige H_2SO_4 .)

$J_p = 1.95$ Ampere, $E_p = 22.5$ Volt, $E_s = 6200$ Volt.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	14.7	739.6	0.0	—	0.0	1.95	6200
2	14.8		12.0	0.5	17.5	1.95	6100
5	14.7		18.0		25.8		
8	14.6		22.0	0.5	31.4		
9	—	739.6	—		33.0	1.9	6050
10	14.6		15.0		21.6		
12	14.5		7.0		9.9		
16	14.4		- 0.5	2.0	0.7	1.9	6400
21	14.4		- 1.0		0.0		
nach Abstellung	14.2	739.6	1.0	—	0.0		

Versuch Nr. 80.

$$J_p = 2.2 \text{ Ampere, } E_p = 33 \text{ Volt, } E_s = 9100 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.
0	15.0	738.4	0.0	—	0.0
1	15.2		9.0	3.0	16.9
2	15.3		13.0		22.6
3	—	738.4	—		26.0
	15.2		12.0	3.0	21.1
3.5	15.2		9.0		16.9
4.5	15.2		4.0		9.7
6	15.1		- 2.5		0.1
8	15.0		- 2.5	3.0	- 0.2
nach Abstellung	14.7	738.4	0.5	—	- 0.2

Gleichstrom, 1400 Unterbrechungen pro Minute.

Versuch Nr. 81.

$$J_p = 1.7 \text{ Ampere, } E_p = 19 \text{ Volt, } E_s = 5200 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	15.7	739.8	0.0	—	0.0	1.7	5200
1	15.8		8.0	0.5	12.2		
3	15.6		13.0		18.7		
6	15.6		17.0		24.5	1.65	5000
10	15.5		22.0		31.0		
14	15.4		26.0		36.5		
16	15.4		27.0		38.6		
18	15.5		29.5	0.5	42.0	1.6	4800
19	—	739.8	—		43.0		
20	15.4		24.0		33.7	1.6	4900
21	15.5		18.5		26.1		5100
23	15.5		11.5		16.2		
27	15.5		3.5		5.7		
34	15.6		0.5		1.0		
37	15.6		0.0	0.6	0.5	1.6	5400
nach Abstellung	15.6	739.8	0.5	—	0.5	—	—

Versuch Nr. 82.

$$J_p = 1.45 \text{ Ampere, } E_p = 14.5 \text{ Volt, } E_s = 4000 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	i°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	14.3	740.1	0.0	—	0.0	1.45	4000
2	14.4		9.5	0.0	13.7	1.45	
5	14.5		14.5		20.0		
10	14.6		18.5		26.9		
15	14.6		22.0		31.9	1.4	3850
25	14.2		28.5		39.9		
33	14.1		32.5		44.7	1.4	3700
38	14.2		34.5	0.0	48.2		
40	—	740.1	—		49.0		
41	14.2		30.5		42.7		
42	14.2		27.5		38.6		
45	14.2		16.5		23.2	1.4	4000
54	14.2		9.0		12.5		
61	14.2		5.0		7.0		
79	14.4	739.8	1.5	0.0	2.1		
88	14.4		1.0	—	1.3	1.4	4100
125	14.5	739.7	0.5		0.9	—	—

Versuch Nr. 83.

$$J_p = 1.45 \text{ Ampere, } E_p = 14.0 \text{ Volt, } E_s = 3850 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	i°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	14.7	737.5	0.0	—	0.0	1.45	3850
20	14.6		24.5	0.0	34.5	1.4	3600
30	14.7		28.5		40.3		
40	14.5		32.5		45.3		
50	14.8		35.5		50.0	1.4	3450
55	14.6	737.5	37.5	0.0	52.6		

Versuch Nr. 84.

 $J_p = 1.45$ Ampere, $E_p = 14.0$ Volt, $E_s = 3850$ Volt.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	14.9	744.6	0.0	—	0.0	1.45	3850
2	14.8		9.0	0.0	12.5	1.45	3700
5	14.5		15.0		20.0		
10	14.6		18.5		25.2		
25	14.6		26.5		36.4	1.4	3600
45	14.8		33.5		46.5	1.4	3450
55	15.2	744.6	36.0	0.0	51.2	1.4	3450
(60)	—	—	—	—	53.5)		

Wechselstrom (50 \sim).

Versuch Nr. 85.

 $J_p = 1.9$ Ampere, $E_p = 30$ Volt, $E_s = 8200$ Volt.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	15.0	736.0	0.0	—	0.0	1.9	8200
1	15.1		9.0	0.5	13.6		
2	15.2		11.5		17.3		
5	15.1		17.5		25.5	1.9	7800
8	14.9		22.5		32.2		
12	14.8		26.5	0.5	37.7		7700
14	—	736.0	—		40.5		
15	15.0		14.5		21.2		7800
16.5	15.1		6.5		10.0		
18	15.2		3.5		6.4		8000
20	15.3		0.5	1.3	3.0		
24	15.4		- 1.0		1.3	1.9	8100
30	15.4		- 1.5	1.3	0.5		
35 nach Abstellung	15.4	736.0	- 0.5	—	0.5	—	—

Versuch Nr. 86.

$$J_p = 2.55 \text{ Ampere, } E_p = 40.5 \text{ Volt, } E_s = 11100 \text{ Volt.}$$

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Milli- metern Hg	T. V.	Red. Dr.	J_p	E_s
0	15.3	736.6	0.5	—	0.0	2.55	11100
2	15.6		19.5	1.0	20.3	2.6	11000
5	15.6		20.5		30.2		
6.5	—	736.6	—		33.5		10800
7	15.7		7.5		12.3	2.6	10800
10	15.6		- 2.0	2.7	1.1		
30	15.6		- 2.5		0.5	2.6	11000
40 nach Abstellung	15.7	736.6	0.0	—	0.5	—	—

Die vorliegenden Versuche sind in Fig. 7 und 8 (Taf. I) graphisch dargestellt.

Der Verlauf der Zeit-Druckkurven erscheint dem im Siemensrohr I und II analog. Als Belegflüssigkeit diente ebenso wie bei den früheren Versuchen einprozentige Schwefelsäure; nur bei Versuch Nr. 78 wurde Wasserleitungswasser gewählt. Es zeigte sich bei dem unter den gleichen elektrischen Bedingungen durchgeführten Versuch Nr. 79 eine größere Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes. Die Versuche Nr. 82, 83, 84 wurden unter den gleichen elektrischen Bedingungen durchgeführt. Hierbei ergab sich von Versuch zu Versuch deutlich eine Verlangsamung des Reaktionsverlaufes in dem Maße, als das Siemensrohr Entladungen ausgesetzt wurde.

Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Spannungsänderungen, welche die Druckänderungen im Verlauf einer Entladung begleiten, im Rohre III gerade in entgegengesetzter Richtung verliefen wie in den Röhren I und II, obwohl das chemische Bild in qualitativer Richtung keine Änderung erfuhr.

Im folgenden sind die Versuchsergebnisse an den drei Siemensrohren zusammengestellt. Jene der Röhre I und II von gleicher Elektrodendistanz (4 mm) lassen sich in ein Schema einordnen. Alle Versuche sind nach der Dauer der Ozon-

periode geordnet, also nach der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes, die als ein Maß des sekundären Energieaufwandes erscheint.

Tabelle 2.
Zusammenstellung der Versuche.

Elektrodenabstand 4 mm.

Versuch Nr.	Siemensrohr	E_s in Volt	Dauer der Ozonperiode in Minuten	Druckminimum in Millimetern Hg
15	II	4100	266	39·0
9	I	6300	166	38·2
12	II	6200	81	37·0
11	I	6900	76	37·0
17	II	11000 ¹	73·5	37·5
13	II	6900	49·5	37·0
10	I	9300	39·5	36·5
16	II	6900	38·5	37·0
18	II	12500 ¹	34	36·0
14	II	9900	16	32·5

Tabelle 3.

Elektrodenabstand 1 mm (Siemensrohr III).

Versuch Nr.	E_s in Volt	Dauer der Ozonperiode in Minuten	Druckminimum in Millimetern Hg
84	3850	(60)	(53·5)
83	3850	55	52·6
82	4000	40	49·0
81	5200	19	43·0
85	8200 ¹	14	40·5
78	6300	13·5	37·5
79	6200	9	33·0
86	11100 ¹	6·5	33·5
80	9100	3	26·0

¹ Versuche mit Wechselstrom. Die eingeklammerten Werte sind durch Extrapolation bestimmt.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß eine Abhängigkeit in der Größe des Druckminimums von den elektrischen Bedingungen besteht. Sie zeigt sich um so stärker, je rascher sich die Vorgänge abspielen. So ist sie in Siemensrohr III am deutlichsten ausgeprägt. Im Zusammenhange mit dem Umstande, daß der Entladungsverlauf im Rohre III auch unter gleichen Bedingungen eine starke zeitliche Beeinflussung erfährt, war dieses Rohr für die weiteren chemischen Messungen ungeeignet. Hingegen bleibt im Siemensrohr I und auch im Siemensrohr II bei gegebenen elektrischen Verhältnissen zwar nicht die Zeit, wohl aber der Druck soweit konstant, daß dieser mit ausreichender Sicherheit als Grundlage für die chemische Verfolgung der Vorgänge in den Gasen dienen konnte.

IV. Messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in Luft.

1. Stickoxyd- und Ozonbestimmungen.

Unter Zugrundelegung eines der vorangegangenen, unter möglicher Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Versuche konnten für verschiedene Druckwerte die zugehörigen Konzentrationen an N_2O_5 und O_3 , um die es sich während der Ozonperiode handelt, ferner an nitrosen Gasen allein im übrigen Verlaufe bestimmt werden; mit der Erreichung des stationären Endzustandes haben die Versuchsreihen ihr Ende erreicht.

Die Bestimmung der säurebildenden Stickstoffoxyde erfolgte nach der oben angegebenen Methode durch Absorption in Wasserstoffsuperoxydlösung, und zwar auch für N_2O_5 , um bei einem etwaigen Zerfall desselben in N_2O_4 keine Verluste befürchten zu müssen. Die durch Titration der Salpetersäure erhaltenen Werte wurden stets in Volumprozenten NO , bezogen auf das Anfangsstadium, angegeben, weil dadurch die Mengenverhältnisse der verschiedenen Stickstoffoxyde direkt miteinander vergleichbar sind. Leider durfte die Ozonbestimmung nicht gleichzeitig mit der Stickoxydbestimmung vorgenommen werden, und zwar auch bei Gegenwart eines so großen Ozonüberschusses, daß die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd,

das mit Ozon reagiert, als oxydierendes Absorptionsmittel hätte vermieden werden können. Der Grund liegt in dem hier vorliegenden Fall einer starken katalytischen Beschleunigung des Ozonzerfalles durch N_2O_5 , die in der Folge nähere Erörterung finden wird. Daraus ergab sich, daß die Stickoxydbestimmung, die im langsamen Strome vorgenommen werden mußte, von der Ozonabsorption zu trennen war; denn für letztere war im Gegenteil möglichst rasche Durchführung erforderlich. Es mußten daher jeweils zwei Versuchsreihen erledigt werden.

Als grundlegende Entladungsversuche wählten wir Nr. 9 mit unterbrochenem Gleichstrom bei einer sekundären Spannung von 6300 Volt und Nr. 10 mit Gleichstrom von 9300 Volt, beide im Siemensrohr I. Die Ergebnisse aller dieser Versuche wurden in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Der Gang jedes einzelnen Versuches gestaltete sich derart, daß unter Zuhilfenahme des betreffenden Grundversuches die Entladung so lange fortgesetzt wurde, bis nach den Manometerablesungen und der Zeit ungefähr der gewünschte Druck als erreicht anzunehmen war. Die Temperatur des Gases bewegte sich gewöhnlich zwischen 12 und $14^\circ C$. Da auch das Öffnen des Manometerhahnes durch Einsaugen der Gase einen kleinen Einfluß zeigte, mußten auch in dieser Beziehung die Grundversuche vorbildlich sein. Der Druck wurde abgelesen, in der beschriebenen Weise korrigiert und auf das Entladungsvolumen reduziert. Dann begann sofort die Absorption.

Die Titration der HNO_3 erfolgte mit $\frac{n}{20}$ KOH (1 cm^3 entsprach $1\cdot353\text{ cm}^3\text{ NO}$; 0° , 760 mm);

die Titration der J-JK-Lösung mit $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ (1 cm^3 entsprach $1\cdot208\text{ cm}^3\text{ O}_3$; 0° , 760 mm).

Tabelle 4 (Fig. 9, Taf. II).

Stickoxydbestimmungen I.

Grundversuch Nr. 9.

 $J_p = 1.95$ Ampere, $E_p = 23$ Volt, $E_s = 6300$ Volt, T. V. = 1.5 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Graden Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KOH	Kubikzentimeter NO (0°, 760 mm)	Volumen des Gases im Anfangszustand (0°, 760 mm)	Volumprozent NO
a) Ozonperiode							
19	9.2	13.7	2	0.30	0.40	129.0	0.31
20	10.9	14.1	3	0.30	0.40	126.0	0.32
21	18.1	13.4	20	0.85	0.88	129.1	0.68
22	18.0	13.1	25	0.80	1.08	130.1	0.83
23	33.0	17.6	100	2.35	3.18	125.0	2.55
24	34.6	14.1	120	2.60	3.52	128.3	2.74
25	35.8	12.7	130	2.35	3.86	128.6	3.00
26	37.6	16.2	145	3.40	4.60	126.0	3.65
b) NO ₂ -Periode							
27	34.9	13.8	175	3.70	5.02	128.5	3.90
28	16.4	16.8	190	2.35	3.18	125.3	2.54
9	1.1	10.6	285	0.20	0.27	129.3	0.21

Tabelle 5 (Fig. 9, Taf. II).

Stickoxydbestimmungen II.

Grundversuch Nr. 10.

 $J_p = 3.35$ Ampere, $E_p = 34$ Volt, $E_s = 9300$ Volt, T. V. = 6.0 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Graden Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KHO	Kubikzentimeter NO (0°, 760 mm)	Volumen des Gases im Anfangszustand (0°, 760 mm)	Volumprozent NO
a) Ozonperiode							
29	17.6	14.9	10	0.80	1.08	127.3	0.85
30	25.9	19.0	—	1.65	2.23	124.0	1.80
31	28.6	12.3	25	1.85	2.50	126.6	1.98
32	30.9	11.3	29	2.60	3.52	130.0	2.71
33	34.0	14.6	30	2.95	4.00	127.0	3.15

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KOH	Kubikzentimeter NO (0°, 760 mm)	Volumen des Gases im Anfangszustand (0°, 760 mm)	Volumprozent NO
<i>b) NO₂-Periode</i>							
34	32·8	11·6	38	3·60	4·87	129·7	3·76
35	27·1	16·7	42	3·40	4·60	127·2	3·62
36	24·9	11·0	43	3·45	4·66	131·0	3·56
37	22·1	14·0	41	3·25	4·40	128·0	3·44
38	20·2	17·0	—	2·95	3·99	125·0	3·19
39	17·3	16·1	44	2·60	3·52	127·0	2·77
40	9·6	12·8	54	2·05	2·77	129·3	2·14
41	5·8	14·2	48	1·20	1·62	127·9	1·27
42	4·8	13·7	54	0·75	1·01	127·0	0·80
10	1·4	10·0	60	0·55	0·75	130·4	0·57
2	0·7	14·2	120	0·50	0·68	127·1	0·53
5	0·5	14·2	35	0·25	0·34	128·3	0·26

Die Werte der beiden Versuchsreihen in Tabelle 4 und 5 wurden in ein Diagramm eingetragen, auf dessen Abszisse der Minderdruck und auf dessen Ordinate Volumprozent NO aufgetragen sind (Taf. II, Fig. 9). Die Stickoxydwerte steigen erst langsam an, dann rascher und erreichen beim Druckminimum ein Maximum, das durch Interpolation gewonnen wurde. Absorptionsversuche in Jodkali zeigten, daß in diesem Augenblick nur Spuren Ozon vorhanden sind. Berechnet man nun die Kontraktion, welche durch die dem Stickoxydmaximum entsprechende Menge N₂O₅ hervorgerufen wird, so kommt man zu einem Werte, der mit dem beobachteten Druckminimum nahezu übereinstimmt.

Um dieses wichtige Ergebnis zu stützen, wurden direkte Versuche unternommen, bei denen der Augenblick der beginnenden Drucksteigerung durch häufiges (Nr. 43) oder dauerndes (Nr. 44) Öffnen des Manometerhahnes gefaßt wurde. In diesem Falle traten zwar infolge von Diffusion Störungen auf, doch muß, wenn sich der obige Befund bewahrheitet, das Stickoxydmaximum als N₂O₅ dem Druckminimum annähernd entsprechen. Nr. 43 wurde bei niedrigem Stande der

Belegflüssigkeiten, Nr. 44 bei voller Höhe derselben durchgeführt.

Weiters sind im folgenden noch zwei unter geänderten elektrischen Bedingungen ausgeführte Bestimmungen (Nr. 45 und 46) mitgeteilt, die das allgemeine Bild ergänzen.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter KOH	Kubikzentimeter NO	Volumen des Gases (0°, 760)	Volumprozent NO
Die Entladung erfolgte zunächst während 25 Minuten nach Grundversuch Nr. 10 ($E_s = 9300$ Volt), dann mit $J_p = 1.35$ Ampere, $E_s = 4100$ Volt							
43	35.6	14.4	84	3.60	4.87	126.5	3.85
30 Minuten nach Grundversuch Nr. 10, dann mit $E_s = 4600$ Volt							
44	40.2	10.9	95	4.00	5.41	130.3	4.15
Versuch mit Gleichstrom höherer Spannung:							
$J_p = 4.1$ Ampere, $E_p = 38$ Volt, $E_s = 10.500$ Volt (Druckminimum 34 mm, NO ₂ -Periode)							
45	31.0	15.7	27	3.25	4.40	126.4	3.48
Versuch mit Wechselstrom:							
$J_p = 3.5$ Ampere, $E_p = 48$ Volt, $E_s = 13.000$ Volt (Ozonperiode)							
46	35.4	16.5	52	2.80	3.79	127.5	2.97

Die dem jeweils gefundenen Druckminimum entsprechende Kontraktion ist in der folgenden Zusammenstellung auf N₂O₅ umgerechnet und in Volumprozenten NO ausgedrückt:

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Druck- minimum in Millimetern Hg	Volumprozent NO	
		gefunden	berechnet
43	35·6	3·85	3·75
44	40·2	4·15	4·23
Tabelle 4	38·2	4·00	4·02
Tabelle 5	36·5	3·85	3·84

Nach den analytischen Versuchen (vgl. p. 932) ist zu erwarten, daß die analytisch gefundenen Werte etwas zu hoch sind. Daraus und aus weiter unten angeführten Versuchen ergibt sich, daß die wahren Werte für N_2O_5 im Druckminimum etwas unterhalb der berechneten liegen. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Differenz von Y herrührt, da Warburg die Beobachtung mitteilt, daß Y gleichzeitig mit Ozon verschwunden ist.¹ Es bliebe somit die Möglichkeit, daß dieser kleine Bruchteil der Kontraktion keinem säurebildenden Stickstoffoxyd zukommt, sondern entweder von einer geringen, in den Kapillaren zurückgebliebenen Menge Ozon oder von Stickoxydul herrührt.

Zuerst mögen aber in den Tabellen 7 und 8 die Ergebnisse der Ozonbestimmungen wiedergegeben werden (siehe p. 972).

Auch die Ozonwerte der Tabellen 7 und 8 wurden in ein Konzentration-Druckdiagramm (Fig. 10, Taf. II) eingetragen; man erkennt, daß der zuerst stetige Verlauf unregelmäßig wird. Die Möglichkeit eines größeren Fehlers der analytischen Methode, vielleicht infolge der Einschaltung einer Permanganatvorlage, war unwahrscheinlich. Gleichwohl wurden mehrere Parallelversuche unter genau gleichen Bedingungen, jedoch mit direkter Einleitung in die JK-Lösung vorgenommen; die Differenzen betragen aber nie mehr als 1% des Resultates, wobei noch betont werden muß, daß eine Nachbläuung nicht

¹ Einer neueren Untersuchung von Makowetzky (Z. f. Elektrochemie, 17, 217 [1911]) zufolge dürften auch bei der Glimmbogenentladung keine merklichen Mengen eines höheren Stickstoffoxydes entstehen.

Tabelle 7 (Fig. 10, Taf. II).

Ozonbestimmungen I.

Grundversuch Nr. 9.

 $J_p = 1.95$ Ampere, $E_p = 23$ Volt, $E_s = 6300$ Volt, T. V. = 1.5 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad-Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Kubikzentimeter O_3 ($0^\circ, 760$)	Volumen des Gases ($0^\circ, 760$)	Volumprozent O_3
47	4.3	12.0	1	1.10	1.33	128.0	1.04
48	6.9	10.1	2	1.75	2.12	127.8	1.64
49	9.8	13.2	4	2.30	2.78	128.5	2.16
50	12.8	12.9	10	2.45	2.96	128.8	2.30
51	16.6	12.8	22	2.65	3.21	126.7	2.53
52	34.3	13.0	120	1.40	1.69	126.3	1.34
9	38.2	10.6	166	0.00	0.00	—	0.00

Tabelle 8 (Fig. 10, Taf. II).

Ozonbestimmungen II.

Grundversuch Nr. 10.

 $J_p = 3.35$ Ampere, $E_p = 34$ Volt, $E_s = 9300$ Volt, T. V. = 6.0 mm.

Versuch Nr.	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Anfangstemperatur in Grad-Celsius	Dauer der Entladung in Minuten	Kubikzentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Kubikzentimeter O_3 ($0^\circ, 760$)	Volumen des Gases ($0^\circ, 760$)	Volumprozent O_3
53	17.7	11.8	7	2.30	2.78	128.4	2.17
54	25.4	12.4	17	2.20	2.66	129.4	2.05
55	27.6	10.9	20	1.90	2.29	130.1	1.76
56	33.1	10.8	30	1.55	1.87	129.4	1.45
57	33.7	13.9	32	1.45	1.75	128.0	1.37
10	36.5	10.0	39.5	0.00	0.00	—	0.00

eintrat; dies ist ein scharfer Nachweis dafür, daß keine niederen Stickstoffoxyde vorhanden waren.¹ Hier lag also die Ursache der Differenzen nicht.

Wie die vorausgegangenen Bestimmungen der Stickoxydkonzentrationen beim Druckminimum gelehrt hatten, entspricht hier der Minderdruck nahezu reinem N_2O_5 . Es lag daher die Vermutung nahe, daß während der ganzen Ozonperiode der eine Teil der Kontraktion dem Stickstoffoxyd als N_2O_5 und der Rest dem Ozon zukommt. Tatsächlich ergibt im Anfang die Summe der zugehörigen Konzentrationen einen Wert, der mit dem reduzierten Druck nahezu übereinstimmt; hingegen ist dies im späteren Verlaufe nicht mehr der Fall, indem die berechnete Drucksumme hinter dem abgelesenen Druckwerte zurückbleibt.

Eine Erklärung dieser Divergenz fand sich in der Tatsache des Ozonzerfalls, der durch N_2O_5 katalytisch beschleunigt wird.

2. Die Katalyse des Ozonzerfalls durch N_2O_5 .

Nach den Ergebnissen Warburg's,² die von Clement³ bestätigt wurden, zerfällt Ozon bei Zimmertemperatur erst in 100 Stunden um ungefähr 0·5%; eine Veränderung der Konzentration ist daher in wenigen Stunden nicht merkbar. Die Frage, ob der Ozonzerfall durch andere Gase beeinflusst wird, behandeln Chapman und Jones⁴ in einer neueren Arbeit und finden, daß die Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff auf den spontanen Zerfall des Ozons keinen merklichen Einfluß übt. Hingegen bestätigen sie die mehrfach beobachtete Erscheinung, daß Chlor den Zerfall des Ozons sehr stark beschleunigt, und weisen auch auf den gleichen Einfluß von NO_2 hin, den bereits Andrews betont. Daß NO_2 (N_2O_4) eine Zerstörung von Ozon hervorrufen muß, darüber kann nach den Arbeiten von Helbig⁵ sowie von Foerster und Koch⁶ kein

¹ Artmann und Skrabal, Z. f. analyt. Ch., 46, 5 (1907).

² Warburg, Ann. d. Phys. (4), 9, 1286 (1902).

³ Clement, Ann. d. Phys. (4), 14, 334 (1904).

⁴ Chapman und Jones, Journ. Chem. Soc., 97, 2463 (1910).

⁵ Helbig, l. c.

⁶ Foerster und Koch, l. c.

Zweifel mehr sein, da NO_2 von Ozon spontan zu N_2O_5 oxydiert wird.

Nun haben Warburg und Leithäuser¹ bei ihren spektroskopischen Untersuchungen des Y die Beobachtung gemacht, daß nach Verlauf einiger Stunden ein Gemenge von Ozon, N_2O_5 und Y sich braun färbt. Sie geben hierfür die Erläuterung, daß N_2O_5 als instabiler Körper unter Bildung von N_2O_4 zerfällt, welch letzteres von Ozon wieder oxydiert wird, was schließlich zu einem vollständigen Verbrauche des Ozons und zum Auftreten von Untersalpetersäure führen muß. Die Geschwindigkeit des Zerfalls wächst mit der N_2O_5 -Konzentration; doch fehlen nähere Angaben.

Die im vorangehenden Abschnitt angeführten Ozonbestimmungen waren meist im ersten Teile der Ozonperiode vorgenommen worden, wobei wir die, wie sich nun herausstellt, falsche Annahme machten, daß die geringen N_2O_5 -Mengen auf den Zerfall des Ozons innerhalb der $1\frac{1}{2}$ Stunden währenden Absorptionsperiode keinen Einfluß haben werde. Die Unstetigkeiten in der Ozonkurve führten nun dazu, dieser Frage näherzutreten.

Zu diesem Zwecke führten wir die Entladung bis zu einem bestimmten Punkte der Ozonperiode durch, ließen das Gasgemenge stehen und beobachteten nach gewissen Zeiträumen den Druck. Tatsächlich trat bei größerem N_2O_5 -Gehalte schon nach kurzer Zeit eine deutliche Drucksteigerung auf, welche je nach den Umständen verschieden lang währte, dann aber plötzlich zum Stillstande kam und einem bedeutend langsameren, in kurzer Zeit unmerklichen Anstieg des Druckes Platz machte, wobei nach vielen Stunden die Braunfärbung des Gases eintrat. Vom Zeitpunkte des Stillstandes an war Ozon nicht mehr nachweisbar und eine neuerliche Entladung führte zu einer Druckzunahme unter Braunfärbung des Gases; wir befinden uns also jenseits des Druckminimums. Wurde aber mit der Entladung eingesetzt, bevor der Druckanstieg zu Ende war, so trat wieder Druckabnahme ein; wir befinden uns

¹ Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), 23, 209 (1907).

jetzt noch in der Ozonperiode, welche aber früher ihr Ende erreichte als ohne Unterbrechung des Versuches.

Aus diesem Grunde wurden zwei Versuche (Nr. 56 und 57) bei erhöhter Absorptionsgeschwindigkeit und ohne Permanganatvorlage ausgeführt und tatsächlich ergaben sich Werte, die oberhalb der aus den bisherigen Ergebnissen interpolierten Kurve lagen.

Zu dieser Zeit wurde die Siemensröhre I, wie bereits erwähnt, während einer Entladung durchgeschlagen, so daß die weiteren Untersuchungen im Gefäß II vorgenommen werden mußten.

Nachdem die weiter unten angeführten Versuche (Nr. 58 und 59, p. 983) bestätigt hatten, daß die Vorgänge in der Röhre II auch in chemischer Hinsicht analog seien, wurde in dieser der Zerfall des Ozons studiert. Bei Versuch Nr. 60 wurde bis zum Minderdruck von $23 \cdot 9 \text{ mm Hg}$, bei Versuch Nr. 61 bis zu $33 \cdot 9 \text{ mm}$ entladen und dann stehen gelassen. In beiden Fällen trat eine Druckzunahme ein, die der Zeit proportional war. Im ersten Falle machte die Zunahme nach 365 Minuten bei $14 \cdot 4 \text{ mm Hg}$, im zweiten Falle nach 175 Minuten bei $29 \cdot 3 \text{ mm}$ halt. Bei Nr. 61 war nach 23 Stunden eine weitere Steigerung um 2 mm eingetreten und das Gas war schwach braun gefärbt. Diese 2 mm Hg entsprachen somit einem teilweisen Zerfall von N_2O_5 ; denn daß beim Stillstand der Drucksteigerung kein Ozon, wohl aber reines N_2O_5 in beiden Fällen vorhanden war, zeigten die analytischen Untersuchungen (Tabelle 10).

Die Steigerung des Druckes entsprach somit dem Zerfalle des Ozons.

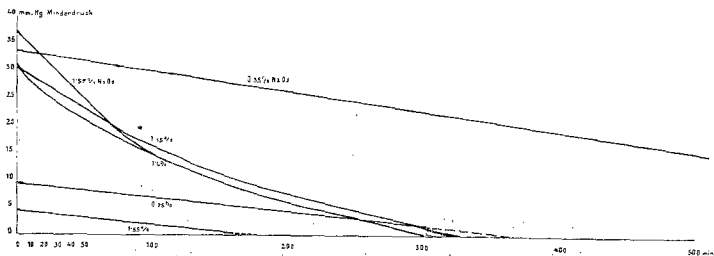
Weitere Versuche über den Ozonzerfall bei höheren Ozonkonzentrationen sind in Tabelle 9 und in Fig. 11 (p. 976) graphisch dargestellt. In dem Diagramm ist als Ordinate die dem vorhandenen Ozon entsprechende Kontraktion in Millimetern Hg Minderdruck und als Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen. Die den einzelnen Kurven beigefügten Zahlen bedeuten die zugehörige N_2O_5 -Menge in Volumprozenten.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß bei nicht zu hohen Ozonkonzentrationen die Zerfallsgeschwindigkeit

keit konstant bleibt. Bei höheren Konzentrationen ist die Zerfallsgeschwindigkeit anfangs größer. Unter gleichen Bedingungen wächst sie mit der Konzentration an N_2O_5 .

Tabelle 9 (Fig. 11).

Versuch Nr.	Volumprozent N_2O_5	Volumprozent Ozon in der Ausgangsmischung	Mitteltemperatur in Graden Celsius	Ozonzzerfall in den ersten 60 Minuten in Volumprozenten O_3	Dauer des Gesamtzerfalls in Minuten
91	0.05	7.18	14	0.0	—
74	0.35	8.8	15.5	0.6	—
94	1.15	8.0	16	2.4	325
95	1.4	8.2	15	3.0	300
72	1.57	9.7	16.5	3.7	—
60	0.75	2.5	13	0.4	(365)
61	1.55	1.2	11.5	0.4	175
64	5.3	1.26	14	1.26	60

Fig. 11. N_2O_5 -Katalyse des Ozonzzerfalles.

Der Zerfall des Ozons bei Gegenwart von N_2O_5 erscheint somit bei nicht zu großen Ozonkonzentrationen von der Ozonkonzentration unabhängig.

Dies läßt sich wohl auf Grund der erwähnten Ansicht von Warburg und Leithäuser in der folgenden Weise erklären:

N_2O_5 zerfällt in $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ und Sauerstoff und ersteres wird von Ozon wieder zu N_2O_5 oxydiert, und zwar mit außerordentlich großer Geschwindigkeit. Darauf wiesen schon Foerster und Koch hin und dieser Befund wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß NO_2 bei Zutritt von Ozon sofort entfärbt wird.

Danach würde eine Zwischenreaktionskatalyse vorliegen, bei der die eine Teilreaktion, die N_2O_5 -Bildung, sehr rasch verläuft, während vor allem der Zerfall des N_2O_5 die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion vorstellen würde. Da die N_2O_5 -Konzentration in jedem einzelnen Falle konstant bleibt, muß innerhalb gewisser Grenzen der Zerfall des Ozons sich als Reaktion nullter Ordnung darstellen.¹

3. Der Reaktionsmechanismus der N_2O_5 -Bildung.

Aus den Tabellen 4 und 5 sowie 7 und 8 ergeben sich die Minderdruck-Zeitkurven. Mit Hilfe der entsprechenden Grundversuche Nr. 9 und 10 lassen sich nun auch die gewünschten Konzentration-Zeitdiagramme graphisch darstellen (Fig. 12 und 13, Taf. II, zeigt die ganze Entwicklung).

Verfolgt man an den beiden so gewonnenen Diagrammen die NO-Kurve, so erkennt man, daß der ansteigende Ast, mit Ausnahme einer geringen Abweichung am Anfange sich der Geraden anschmiegt, welche, vom Nullpunkte des Koordinatensystems ausgehend, zum NO-Maximum führt. Die Abweichung zu Beginn ergibt sich der Richtung und Größe nach als

¹ Der Zerfall des N_2O_5 und somit der des Ozons verläuft auch im Dunklen, während der von Weigert, Z. f. Elektroch., 14, 591 (1908), beobachtete Fall der Ozonersetzung, wobei Chlor katalytisch wirkt und bezüglich des Ozonzerfalls ebenfalls zu einer Reaktion nullter Ordnung führt, der Zufuhr von Licht bedarf.

Versuchsfehler, der bei den so geringen Konzentrationen natürlich sehr zur Geltung kommt.

Der Verlauf der Stickoxydbildung stellt sich somit als eine Reaktion nullter Ordnung dar, die ein Ende erreicht, wenn das Ozon vollständig verbraucht ist.

Nun wurde auf Grund der richtigen NO-Werte und der zugehörigen Drucke die Ozonkonzentration berechnet unter der Voraussetzung, daß nur N_2O_5 auftritt. Dabei ergab sich, daß am Anfange der Kurve (niedrige NO-Konzentration) die berechneten Ozonwerte mit den experimentell gefundenen (in Fig. 12 und 13 gestrichelt) vollkommen übereinstimmen, daß aber mit wachsender NO-Konzentration die letzteren immer mehr zurückbleiben, bis sich beim höchsten analytisch bestimmten Werte von $2 \cdot 53\%$ eine Differenz von beinahe $0 \cdot 5\%$ O_3 ergibt. Diese sowie die weiteren Unregelmäßigkeiten der Kurve erklärten sich nun unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen zwanglos aus den Daten, die über den Ozonzerfall bei Gegenwart von N_2O_5 gewonnen wurden.

Die im vorigen Abschnitte besprochenen Versuche erbrachten außerdem einen direkten Beweis dafür, daß in jedem Punkte der Ozonperiode der Minderdruck — innerhalb der Versuchsfehler — sich als Summe aus der dem N_2O_5 einerseits und dem O_3 andererseits entsprechenden Kontraktion ergibt. Es erschien daher berechtigt, die weiteren Betrachtungen auf dieser Grundlage anzustellen.

Vor allem ergibt sich die Tatsache eines Ozonmaximums, das in den beiden gewählten Fällen ungefähr nach dem ersten Viertel der Ozonperiode erreicht wird. Dann erfolgt wieder eine Abnahme der Ozonkonzentration.

Über den Verlauf der sich hier abspielenden Vorgänge glauben wir, folgende Ansicht aussprechen zu können:

Zu Beginn der Entladung bilden sich gleichzeitig Ozon und NO, beide streben einem stationären Zustande zu, der für Ozon verhältnismäßig hoch, für NO aber sehr niedrig liegt, was sich in dem Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten ausdrückt. NO wird in Gegenwart von Ozon unmeßbar rasch zu N_2O_5 oxydiert. Dadurch wird das Gleichgewicht für NO gestört, welches letzteres, da sämtliches im früheren Stadium

gebildetes NO entfernt ist, in der gleichen Menge nachgebildet werden muß. Daraus folgt:

Die in der Zeiteinheit auf elektrischem Wege gebildete Stickoxydmenge bleibt konstant, insolange Ozon vorhanden ist. Dies drückt sich in dem geradlinigen Verlauf der NO-Kurve aus.

Andrerseits zerfällt N_2O_5 durch die Entladung. Das dabei entstehende niedrigere Stickstoffoxyd wird aber sofort wieder von Ozon zu N_2O_5 oxydiert.

Der Verbrauch an Ozon ist somit ein doppelter; er ist bedingt 1. durch die konstantbleibende NO-Bildung und 2. durch den Zerfall der stets wachsenden N_2O_5 -Menge. Er wird daher immer größer. Hierzu tritt noch die mit steigender Ozonkonzentration wachsende Desozonisierung durch die Entladung.¹

Während zu Beginn der Entladung die Ozonbildung überwiegt, muß man daher im weiteren Verlaufe zu einem Punkt gelangen, in dem die in der Zeiteinheit nachgebildete und die verbrauchte Ozonmenge einander gleich sind. Da aber die N_2O_5 -Konzentration steigt, wächst der Ozonverbrauch noch weiter; es wird somit ein Ozonmaximum überschritten. Wenn auch nunmehr die desozonisierende Wirkung der Entladung wieder zurücktritt, wird in einem gegebenen Zeitpunkte dennoch die gesamte Ozonmenge durch das zerfallende N_2O_5 verbraucht sein. Das nachgebildete Ozon reicht aber lange nicht mehr hin, um den Verbrauch zu decken. Jetzt tritt die der Umsetzung von N_2O_5 in $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ entsprechende starke Drucksteigerung unter Braunfärbung des Gases auf. Gleichzeitig wird das NO_2 durch die Entladung zersetzt.

In der Ozonperiode verknüpfen sich somit die drei elektrischen Wirkungen der Ozonisierung, der Stickoxydbildung und der N_2O_5 -Zersetzung mit der chemischen Bildung von N_2O_5 . Diese chemische Reaktion erzwingt die elektrische Nachbildung von Stickoxyd. Wir glauben daher, von einer »elektrisch-chemischen Koppelung« sprechen zu dürfen.

¹ Warburg, Ann. d. Phys. (4) 9, 781 (1902).

Die Stickoxydnachbildung hängt somit von der Gegenwart des Ozons ab und das erreichbare Maximum von den relativen Bildungsgeschwindigkeiten des Stickoxyds und des Ozons. Ist die Bildungsmöglichkeit des letzteren relativ größer, so steigt das Stickoxydmaximum; dies ist z. B. bei sinkender Spannung der Fall:

	O ₃ -Maximum	NO-Maximum	
Versuch Nr. 9...	3·35%	4·00% E _s = 6300 Volt,
Versuch Nr. 10...	2·75%	3·85% E _s = 9300 Volt.

Um die Stickstoffoxydation weiter zu steigern, gibt es zwei Wege: Der erste besteht in einer Vermehrung der Ozonkonzentration; er wurde im folgenden beispielsweise durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung realisiert; der andere behebt durch Entfernung des N₂O₅ aus der Reaktionssphäre den Anlaß zum Ozonverbrauch. Ihn hatten z. B. bereits Andrews und Tait¹ unbewußt betreten, indem die Schwefelsäure ihres Manometers diese Wirkung übte.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der NO₂-Periode über. Sobald das N₂O₅ zerfallen ist (siehe Kurve), liegen die säurebildenden Stickstoffoxyde der Hauptmenge nach als Untersalpetersäure vor. Die Abweichungen vom stetigen Verlaufe, die sich hier ergeben, erklären sich wohl aus der starken Temperaturempfindlichkeit des Dissoziationsgleichgewichtes $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ bei diesen niedrigen Partialdrücken. Die aus den Druckablesungen berechneten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den gefundenen.

Die Endkonzentration ergibt sich in beiden Versuchsreihen gleich zu ungefähr 0·25% NO. Die bei rasch durchgeführten Versuchen auftretenden höheren Endwerte (0·5 und 0·6% NO) haben darin ihren Grund, daß die bei dem plötzlichen Druckanstieg in die Kapillaren gedrängten Gasbestandteile der Wirkung der Entladung entzogen bleiben. Denn bei Versuch Nr. 5 (vgl. Tabelle 5) wurde nach Erreichung eines stationären

¹ L. c.

Zustandes die Entladung abgebrochen und zur Erzielung einer Diffusion nach dreistündiger Unterbrechung 15 Minuten weiter entladen; hierbei stellte sich im Gegensatz zu Versuch Nr. 10 und Nr. 2 der niedrigere Wert stationär ein. Aus den Ergebnissen von Shenstone und Evans errechnet sich ungefähr derselbe Wert.

Die Endkonzentration entspricht unserer Ansicht nach nicht ausschließlich einem elektrischen NO-Gleichgewicht für die betreffenden Versuchsbedingungen.¹ Vielmehr glauben wir, daß auch im Endzustand, ebenso wie während der ganzen Dauer der Entladung eine Ozonbildung statthat; ist genügend NO_2 vorhanden, so wird das gebildete Ozon sofort zur Bildung von N_2O_5 verbraucht; da andererseits das gebildete N_2O_5 durch die Entladung wieder zerfällt, wird auch neuerdings gebildetes Ozon nicht bestehen; daher kann ein Anstieg der Ozonkonzentration nicht stattfinden. Für das im Überschuß vorhandene NO_2 stellt sich das den Versuchsbedingungen entsprechende elektrische Gleichgewicht ein. Man gelangt somit zu einem stationären Zustand, welcher durch NO_2 und N_2O_5 chemisch charakterisiert wird.

Das NO-Gleichgewicht selbst läßt sich demgemäß innerhalb der Temperaturgebiete, in denen Ozonisierung eintritt, weder von der Seite des NO erreichen, noch auch vom Stickstoff-Sauerstoffgemenge aus, da man in diesem Falle über die Ozonperiode ebenfalls zu NO- respektive (NO_2)-Werten gelangt, die oberhalb des NO-Gleichgewichtes liegen.

Das bekannte Vergiftungsphänomen — wonach bereits geringe Mengen von NO_2 die Ozonisierung in Luft hindern — ordnet sich dieser Auffassung unter. Es ist klar, daß die Minimalkonzentration an NO_2 , die zur »Vergiftung« nötig ist, um so größer sein muß, je größer die Ozonbildungsgeschwindigkeit ist. Daß ein relativ geringerer NO_2 -Gehalt nicht aus-

¹ Wenn wir von einem »elektrischen Stickoxydgleichgewicht« sprechen, so stellen wir uns dieses als einen durch die NO bildende und die NO zerstörende Wirkung der Entladung bestimmten stationären Zustand vor, etwa analog dem stationären Zustand für Ozon in reinem Sauerstoff. Für die weiteren Betrachtungen erscheint es vorläufig ohne Belang, in welcher Weise die primäre Bildung von NO erfolgt.

reicht, eine Vergiftung herbeizuführen, lehrte der folgende Versuch Nr. 96: Es wurde Luft von 370 *mm* Hg Druck bis zur Erreichung des stationären Zustandes entladen und nunmehr Luft bis zu 730 *mm* Hg eingelassen, so daß in dem jetzt vorhandenen Gasgemenge NO₂ in geringerer Konzentration vorlag, als dem zugehörigen stationären Zustand entspricht. Tatsächlich trat bei neuerlicher Einsetzung der Entladung Ozonisierung und entsprechende N₂O₅-Nachbildung ein. Ozon- und Stickoxydmaximum (3·2% NO gegen 3·6% NO) lagen naturgemäß hierbei niedriger als für reine Luft unter den gleichen elektrischen Bedingungen.

Warburg und Leithäuser¹ fanden bei der Entladung in strömenden Gasen auch noch Stickoxydul neben Ozon, und zwar in einer Konzentration, welche jene des N₂O₅ sogar überstieg. Dies scheint mit unseren Ergebnissen im Widerspruch zu stehen. Bedenkt man aber, daß die höchste bei diesen mit großer Strömungsgeschwindigkeit durchgeführten Versuchen in Betracht kommende N₂O₅-Menge, auf NO umgerechnet, 0·1 Volumprozent betrug, daß andererseits Stickoxydul nur ein Fünftel der Kontraktion von N₂O₅ hervorruft, so läßt sich selbst eine größere Stickoxydulmenge, als Warburg und Leithäuser sie angeben, noch ganz gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Einklang bringen. Denn die p. 971 und 988 erwähnte Differenz im Drucke, die weder dem N₂O₅ noch dem Ozon zukommt, läßt die Gegenwart von Stickoxydul selbst in noch höherer Konzentration, als sie Warburg und Leithäuser angeben, offen.

Daß die N₂O₅-Bildung bei fortgesetzter Entladung gegenüber der des Stickoxyduls so sehr in den Vordergrund tritt, hat nur ihren Grund in der sekundär eingreifenden chemischen Reaktion.

¹ Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), 28, 313 (1909).

V. Bestätigung des Reaktionsverlaufes unter geänderten Versuchsbedingungen.

1. Versuche in anderen Siemensröhren mit Luft von Atmosphärendruck.

Nunmehr wurde auch durch chemische Messungen die Analogie im Reaktionsverlauf für Siemensrohr II (4 mm Elektrodendistanz) in Luft bestätigt.

In sämtlichen folgenden Tabellen sind neben den experimentell gefundenen Werten unter »berechnet« jene Konzentrationen angegeben, die sich aus der Lage des Druckminimums und dem geradlinigen Verlauf der ansteigenden Stickoxydkurve ergeben. Bei den Versuchen 60 und 61 sind, wie schon besprochen, die Werte des Ozons durch dessen Zerfall festgestellt. Diese, wie alle übrigen auf direktem Wege bestimmten Zahlen sind hervorgehoben.

Tabelle 10.

Siemensrohr II (Luft).

$J_p = 2.45$ Ampere, $E_p = 25$ Volt, $E_s = 6900$ Volt, T. V. = 4.5 mm.

Versuch Nr.	Dauer der Entladung in Minuten	Reduzierter Druck in Millimeter Hg	Volumprozent NO		Volumprozent O ₃	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
58	9	19.7	1.02	1.00	2.63	2.70
59	15	23.6	1.57	1.50	2.31	2.45
60	16	23.9	1.50	1.52	2.50	2.50
61	30	33.9	3.09	3.15	1.21	1.05
16	38.5	37.0	—	3.90	—	0.0

Die Versuche in Siemensrohr III jedoch zeigten, wie bereits p. 966 besprochen, ein Verhalten, das dieses Rohr zur Prüfung des chemischen Reaktionsverlaufes nicht geeignet erscheinen ließ. Jedenfalls konnte analytisch festgestellt werden (Versuch Nr. 83), daß zur Zeit des Druckminimums die Kontraktion nahezu ausschließlich durch N₂O₅ bedingt ist. Hin-

gegen traten wohl im Einklange mit der beschriebenen Veränderlichkeit des Reaktionsverlaufes nach Zeit und auch nach Druck bei diesem Rohre Abweichungen vom geradlinigen Verlaufe der ansteigenden Stickoxydkurve ein, die zum Teil auch darin ihre Erklärung finden, daß bei dem bedeutend kleineren Reaktionsraume dieses Entladungsgefäßes der tote Raum bereits eine bedeutende Rolle spielt. Die Abweichungen liegen in dem Sinne, daß mit der Zeit der Entladung die Stickoxydbildung immer langsamer wird.

Tabelle 11.

Siemensrohr III (Luft).

Ver- such Nr.	J_p in Ampere	E_s in Volt	Dauer der Ozon- periode in Minuten	Minder- druck in Milli- meter Hg	Volumprozent NO		Volum- prozent Ozon gefunden
					berechnet	gefunden	
83	1·45	3850	55	52·6	5·53	5·42	0·0
92	1·45	3650	—	23·9	—	—	3·0
93	1·45	3650	—	28·0	—	—	2·8

Wie bereits erwähnt, zeigt der Verlauf der Zeitspannungskurve in diesem Rohr ein gerade entgegengesetztes Verhalten wie im Siemensrohr I und II.

2. Versuche in Luft von Minderdruck.

In diesen Versuchen, die in Fig. 14 graphisch dargestellt sind, sind zum Vergleiche mit den Versuchen bei Atmosphärendruck die korrigierten und reduzierten Druckwerte auf 760 *mm* bezogen. Auch hier wurde festgestellt, daß im Druckminimum nahezu ausschließlich N_2O_5 vorliegt.

In der folgenden Zusammenstellung sind die unter den gleichen primären elektrischen Bedingungen durchgeführten Versuche vereinigt.

Tabelle 12 (Fig. 14).

Siemensrohr II.

Ver- such Nr.	Anfangs- druck in Milli- metern Hg	J_p	E_s	Dauer der Ozon- periode in Minuten	Druckminimum			
					Millimeter Minderdruck		Volumprozent NO	
						auf 760 mm um- gerechnet	be- rechnet	ge- funden
12	740	1·9	6200	81	33·6	37·0	3·9	
87	500	2·0	5800	24	17·0	25·9		
88	500	2·0	5600	30	17·0	25·9	2·7	2·46
90	380	2·0	5100	14·5	11·5	23·0	2·4	
15	740	1·4	4100	266	35·5	39·0	4·1	
89	500	1·45	3500	85	24·0	36·5	3·8	3·62

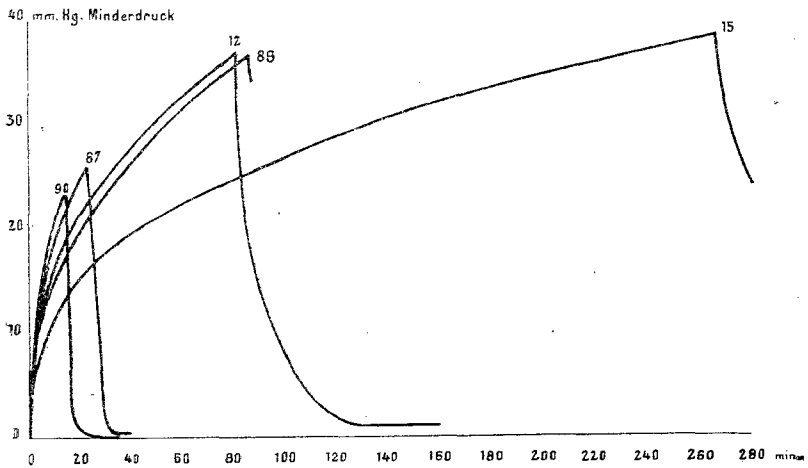


Fig. 14. Versuche bei Minderdruck.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß erhöhte Energiezufuhr wieder zu einem niedrigeren Stickoxydmaximum führt.

Bei gleicher primärer Stromstärke (die Spannung sinkt mit dem Druck) liegt das Stickoxydmaximum um so niedriger, je geringer der Gasdruck ist. Die Ursache hierfür liegt im Sinne der eben ausgeführten Anschauungen in einer Verschiebung des Verhältnisses der Bildungsgeschwindigkeiten von Ozon und Stickoxyd.

3. Änderung im Stickstoff-Sauerstoffverhältnis.

Die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung mußte zu einer höheren Ozonkonzentration und somit aller Wahrscheinlichkeit nach auch zu einem höheren Stickoxydmaximum führen. Alle folgenden Versuche wurden unter Zugrundelegung desselben Grundversuches (Nr. 16) im Siemensrohr II vorgenommen.

Die Herstellung der Gasmischung geschah in der Weise, daß der zuerst mit Luft gefüllte Entladungsraum so weitgehend evakuiert wurde, daß durch Ansaugen des vorher analysierten Bombensauerstoffes, beziehungsweise Stickstoffes das gewünschte Mischungsverhältnis hergestellt wurde.

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde an einem 50prozentigen Gemisch vorgenommen. Die zugrunde gelegten Druck-Zeitwerte des Versuches 62 seien auszugsweise wiedergegeben.¹

¹ Ein Unterschied in der Berechnung der Werte gegenüber den Luftversuchen ergibt sich nur infolge der stärkeren Kontraktionen. Die Reduktion auf das Entladungsvolum, welche bei höherem Stande der Quecksilberkuppe geringer ist, ergibt sich

bis	30 mm	Minderdruck	zu	1·10
>	70	>	>	1·095
>	130	>	>	1·09
>	190	>	>	1·085.

Versuch Nr. 62.

50prozentiges Gemisch.

Grundversuch Nr. 16.

 $J_p = 2.45$ Ampere, $E_p = 25$ Volt, $E_s = 6900$ Volt, T. V. = 4.0 mm.

Zeit in Minuten	t°	b	Ablesung in Millimetern Hg	T. V.	Reduzierter Druck in Millimetern Hg
0	13.4	737.8	- 0.5	4.0	0.0
2	13.8		13.0		17.2
5	14.1		16.0		26.3
10	14.3		22.0		33.8
25	13.7		36.5		49.3
50	13.5		53.5		68.7
80	13.6	738.0	70.0		88.0
110	13.8		84.0		104.8
118	—	738.1	—		108.0
	13.8		76.5	4.0	95.8 ¹
120	13.9		54.0		70.1
125	13.9		49.0		64.4 ²
135	14.0	738.2	47.0		63.2
155	13.8		44.5		58.7
170	14.2	738.2	41.5		56.0 ³
250	12.9	740.3	36.0	4.0	43.8
290	13.4		29.0		36.8
337	13.7	739.8	19.5		27.0
393	14.0		11.5		18.3
445	13.0		4.5		7.0
470	13.6	739.6	0.5	5.3	5.5
540	13.9	739.5	- 0.5	5.3	5.5

¹ Beginn der Braunfärbung.
² Starke Braunfärbung.
³ Unterbrechung.

Der Verlauf entspricht somit dem in Luft vollkommen (vgl. Fig. 15, p. 990).

Bemerkenswert ist der ausgeprägte Knickpunkt im absteigenden Ast, welcher den beendeten Zerfall des N_2O_5 anzeigt. Dann fällt die Kurve innerhalb der Versuchsfehler geradlinig und erreicht bei zirka $5 \cdot 5 \text{ mm}$ den stationären Zustand. Dieser geradlinige Verlauf erklärt sich dadurch, daß die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ zugunsten des NO_2 zu der durch die elektrische Zersetzung hervorgerufenen Drucksteigerung hinzu- und um so stärker hervortritt, je höher das Stickoxydmaximum liegt. Der langsame Abfall bei sehr hohem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung hat Hautefeuille und Chappuis,¹ die wohl mit geringerer Energiezufuhr arbeiteten, zu der irrigen Ansicht geführt, daß nach erfolgter Rotfärbung des Gases keine weitere Zersetzung mehr stattfindet. Werden die von diesen beiden Forschern unrichtig verwerteten analytischen Ergebnisse vom Gesichtspunkte dieser Arbeit neu berechnet, so ergibt sich gute Übereinstimmung mit unseren Resultaten.

Es handelte sich zunächst darum, das hohe erreichte Maximum als N_2O_5 zu identifizieren. Der Versuch Nr. 63, Tab. 13 bestätigt die Annahme und zeigt zugleich deutlich die kleine Differenz zwischen dem aus der Kontraktion berechneten und dem analytisch gefundenen Werte. Das Dissoziationsgleichgewicht $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ im Knickpunkt nach dem Zerfall des N_2O_5 läßt sich aus dem Stickoxydmaximum berechnen. Die Übereinstimmung mit der beobachteten Kontraktion bietet eine weitere wertvolle Stütze dafür, daß im Druckminimum die Stickstoffoxyde im wesentlichen nur als N_2O_5 vorliegen.

Immerhin drängt sich die Frage auf, ob N_2O_5 so hoher Konzentration in der Gasphase möglich sei. Literaturangaben über den Dampfdruck von N_2O_5 liegen nicht vor. Jedoch ergibt die Berechnung der von Berthelot² gegebenen Werte für den Siedepunkt und die Verdampfungswärme ($K_p = 45^\circ \text{ C.}$,

¹ Hautefeuille und Chappuis, *Compt. rend.*, *94*, 1111, 1306 (1882).

² Vgl. Abegg, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. III/3, 142.

$\lambda = -4840$ cal.) für 15° C. den Dampfdruck von 342 mm, für 10° C. 293 mm Hg.

Die übrigen Versuche zeigen außerdem unwiderleglich, daß die N_2O_5 -Bildung in sauerstoffreicheren Mischungen in derselben Weise verläuft wie in Luft, wobei sie sich in 50prozentigem Gemisch ebenfalls als Reaktion nullter Ordnung darstellen läßt.

Die Abweichungen im Ozonwerte bei Versuch Nr. 67 waren auf Grund des starken Ozonzerfalles von vornherein zu erwarten.

Tabelle 13.

50 prozentiges Gemisch.

$J_p = 2.45$ Ampere, $E_p = 25$ Volt, $E_s = 6900$ Volt, T. V. = 4.0 mm.

Versuch Nr.	Dauer der Entladung in Minuten	Reduzierter Druck in Millimetern Hg	Volumprozent NO		Volumprozent O ₃	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
65	5	28.5	0.6	0.6	5.88	5.9
66	16	42.5	1.85	1.8	6.58	6.8
67	60	78.2	—	—	4.83	5.3
64	120	106.8	10.62	11.0	1.26	0.6
63	113	108.0	11.15	11.37	0.00	0.0

(In Versuch Nr. 64 entspricht den gefundenen Konzentrationen die Drucksumme 105.8 mm statt 106.8 mm.)

Diese Bestätigung des Reaktionsverlaufes erschien nicht nur als Stütze der Ergebnisse in Luft, sondern ermöglichte auch eine wesentliche Vereinfachung in der Verfolgung der übrigen Mischungen. Die entsprechenden Zeit-Druckkurven (Fig. 15), deren tabellarische Anführung der Kürze halber unterbleiben möge, sind mit den Versuchen in Luft Nr. 16 und in 50% Gemisch Nr. 62 in ein Diagramm eingezeichnet und bieten das vollständige Bild der Veränderungen mit wachsendem Sauerstoffgehalte der Ausgangsmischung in den Grenzen von zirka 5% bis 97% Sauerstoff. Man erkennt, daß die Kurven zuerst um so steiler ansteigen, je höher der

Sauerstoffgehalt ist, dann aber die vorangehenden Kurven nacheinander schneiden. Der Grund liegt darin, daß sich zu Beginn die höhere Ozonkonzentration geltend macht, während

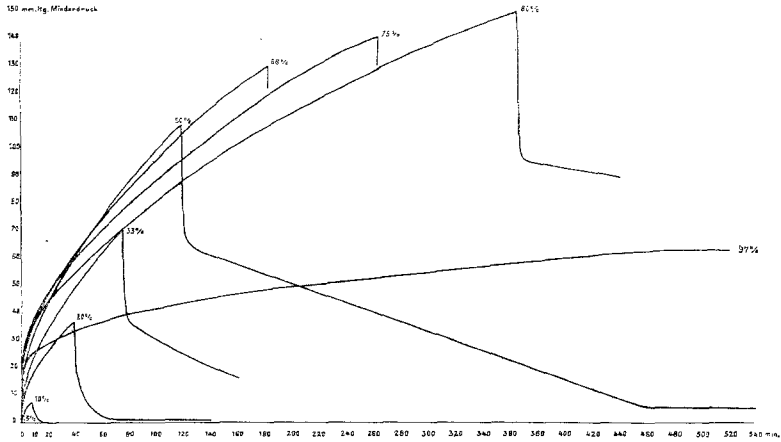


Fig. 15. Stickstoff-Sauerstoffgemische.

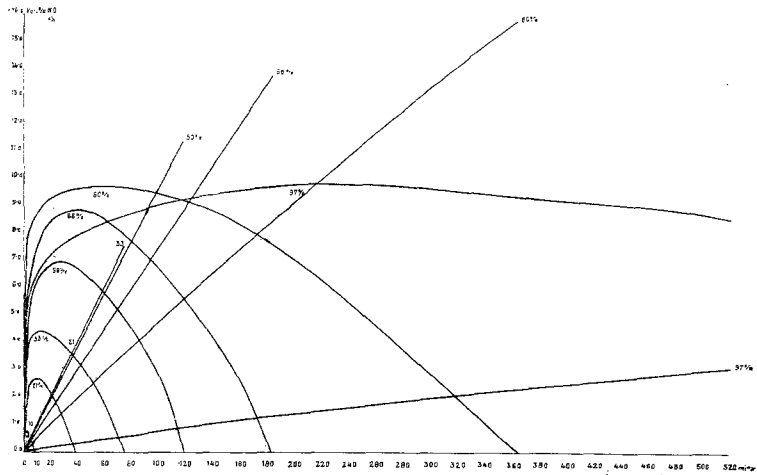


Fig. 16.

dann die mit sinkendem Stickstoffgehalt abnehmende Stickoxydbildungsgeschwindigkeit einen starken Einfluß ausübt. Aus dem letztgenannten Grunde ziehen sich der Zeit nach die Entladungen immer mehr in die Länge.

Ermittelt man, wie dies bei Luft geschehen ist, die den einzelnen Mischungen entsprechenden Konzentration-Zeitdiagramme (Fig. 16), so erkennt man die überraschende Tatsache, daß innerhalb des Bereiches von 10 bis 50% Sauerstoff die Stickoxydbildungsgeschwindigkeit nahezu die gleiche bleibt; dies steht mit dem geradlinigen Verlauf der Stickoxydkurve im Einklang. Erst bei niedrigerem Stickstoffgehalt sinkt die Geschwindigkeit. Da hier ein sehr hoher Anteil des Stickstoffes oxydiert wird, ist dann auch eine geringe Abweichung vom geradlinigen Verlaufe des Stickoxydanstieges zu erwarten. Die analytischen Bestimmungen bestätigen dies. Die Konzentration-Zeitdiagramme wurden im Bereiche von 5 bis 66% Sauerstoff aus der für Luft und 50% Gemisch analytisch bestätigten Annahme berechnet, wonach die Stickoxydkurve geradlinig verläuft und in jedem Zeitpunkte der Ozonperiode die Kontraktion der Summe der durch N_2O_5 und durch Ozon bestimmten Druckwerte entspricht. Hierbei wurde einerseits der auf die Stickstoffoxyde entfallende Druckwert nur als N_2O_5 berechnet und die kleine Abweichung vernachlässigt; andererseits wurde Ozon stets als O_3 in Rechnung gezogen, da die Abweichungen zwischen den berechneten und analytisch bestimmten Werten sich der Größe nach durch den katalytisch beschleunigten Zerfall des Ozons erklären lassen (Versuche Nr. 72 und 73). In der folgenden Zusammenstellung sind die für 80% und 97% Gemisch ermittelten Werte gegeben.

Tabelle 14.

Versuch Nr.	Dauer der Entladung in Minuten	Reduzierter Druck in Millimetern Hg	Volumprozent NO	Volumprozent O_3
72 } 80%	65	67·1	3·14	9·7
73 } 80%	65	67·7	3·14	8·5
74 } 97%	75	40·1	0·69	8·8
75 } 97%	520	62·6	3·09	8·5

Die charakteristischen Werte für das Stickoxyd- und das Ozonmaximum sind im folgenden zusammengestellt.

Tabelle 15 (Fig. 17).

Stickstoff-Sauerstoffgemische.

Grundversuch Nr. 16.

$$J_p = 2.45 \text{ Ampere, } E_p = 25 \text{ Volt, } E_s = 6900 \text{ Volt.}$$

Versuch Nr.	Sauerstoff- gehalt in Prozenten der Ausgangs- mischung	Dauer der Ozon- periode in Minuten	Druck- minimum in Milli- metern Hg	NO-	O ₃ -
				Maximum	Maximum
				in Volumprozenten, bezogen auf das Anfangsgas	
76	5	1.5	1.6	0.17	0.2
77	10	8	8.5	0.9	0.8
16	20.8	38.5	37	3.9	2.7
68	33	74.5	71	7.5	4.4
62	50	118	108	11.37	6.9
69	66	181.5	130	13.7	8.9
70	75	262	140	14.75	(9.5) ¹
71	80	364	149	15.7	9.7
75	97	—	—	(6.0)	9.8

Werden diese Ergebnisse in einem Diagramm (Fig. 17) ausgedrückt, so folgt, daß für Stickoxyd bei einem Gehalte von zirka 91.5% Sauerstoff in der Ausgangsmischung das unter den angegebenen Bedingungen erreichbare Maximum von zirka 16.5 Volumprozenten NO, bezogen auf das Anfangsgas (21 Volumprocente NO, bezogen auf das Endgas) erzielt wird, da hier bereits der gesamte Stickstoff gebunden wäre.

Oberhalb dieser Grenzkonzentration erhält man einen stationären Zustand, der im wesentlichen durch N₂O₅ und Ozon bestimmt ist, weil nunmehr der gesamte Stickstoff oxydiert wird, bevor noch alles Ozon verbraucht ist; daraus würde sich ergeben, daß im stationären Zustand durchaus nicht das Maximum an Ozon vorhanden sein muß.

Versuche, die oberhalb dieser Grenzkonzentration durchgeführt wurden, zogen sich zeitlich außerordentlich in die

¹ Die eingeklammerten Werte sind graphisch aus Fig. 17 gewonnen.

Länge. So konnte z. B. (Versuch Nr. 75) bei 97prozentigem Sauerstoff nach 520 Minuten der stationäre Zustand noch nicht erreicht werden, doch waren hierbei bereits über 50% des vorhandenen Stickstoffes oxydiert. Eine Steigerung des Sauerstoffgehaltes auf 98·5% (Versuch Nr. 91) ergab infolge der noch weiter herabgesetzten Geschwindigkeit nach der durch das erste Auftreten der Ozonbildung hervorgerufenen starken Druckverminderung weiterhin eine kaum merkliche Druckabnahme (Fig. 18, p. 994);¹ nach 140 Minuten waren neben

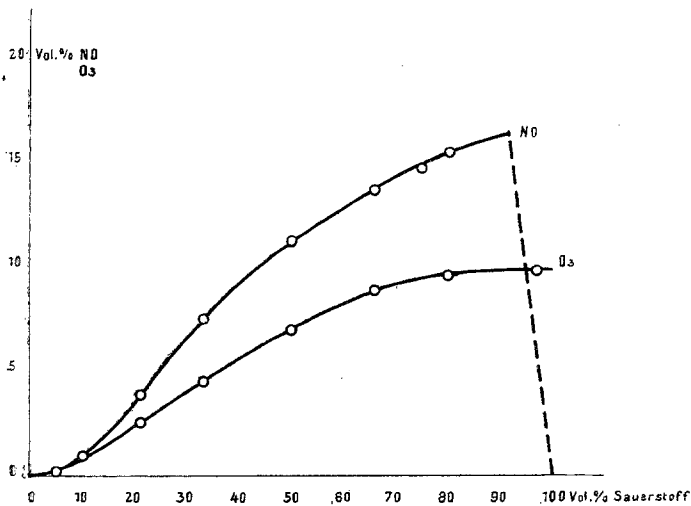


Fig. 17.

7·18% Ozon erst zirka 0·1 Volumprocente NO gebildet. Dasselbe Bild des Reaktionsverlaufes in 98·5prozentigem Sauerstoff ergab die Entladung in Siemensrohr III (1 mm Elektrodendistanz), wobei der auf die anfängliche Ozonbildung folgende langsame Abfall des Druckes etwas deutlicher merkbar war. Daraus geht hervor, daß der wahre stationäre Zustand in sehr stickstoffarmem Sauerstoff erst nach vielstündiger Entladungsdauer erreicht würde.

¹ Shenstone (Proc. Chem. Soc., 1897, 491) teilt mit, daß weitgehend getrockneter Sauerstoff unter den gleichen Bedingungen viel weniger Ozon liefert als in feuchtem Zustande.

Diese Erscheinungen hängen offenbar mit der häufig gemessenen Verringerung der Leitfähigkeit des Stickstoffes durch Anwesenheit von Sauerstoff zusammen.¹

Die Extrapolation der Ozonkurve auf reinen Sauerstoff führt unter den angegebenen Bedingungen in Siemensrohr II zu dem Maximum von zirka 10 Volumprozenten O_3 , bezogen auf die Ausgangsmischung; dies entspricht 10·5 Volumprozenten, beziehungsweise 15 Gewichtsprozenten Ozon, bezogen auf das Endgas.

Extrapoliert man die Kurve für die Stickoxydmaxima, wie sie für die Mischungen von 20 bis 80% Sauerstoff erzielt wurden, gegen den Nullpunkt des Koordinatensystems, so

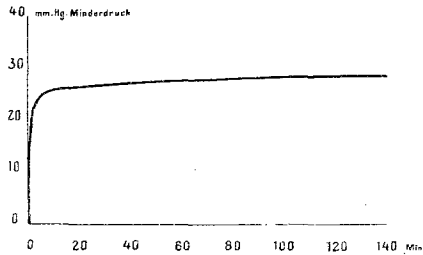


Fig. 18.

schneidet sie die Abszissenachse bei einem Sauerstoffgehalt von zirka 8%. Dorthin würde auch die verlängerte Kurve der Ozonmaxima führen. Dies würde besagen, daß bei einem noch geringeren Sauerstoffgehalt ozonlose Entladungen erzielbar wären, wobei also das gebildete Ozon sofort von NO_2 vollständig verbraucht wird. Innerhalb der Grenzen von 20 bis 50% O_2 muß man das Stickoxydgleichgewicht bei gleichen Bildungsgeschwindigkeiten als ziemlich konstant ansehen, während die Ozonbildung mit dem Sauerstoffgehalte abnimmt.

Eine solche ozonlose Entladung war aber selbst bis zu einem Gehalte von 5% Sauerstoff hinab nicht zu realisieren; vielmehr wurde auch hier ein Druckminimum beobachtet. Der

¹ Vgl. z. B. Warburg, *Ann. d. Phys.*, 2, 295 (1900), der das Minimumpotential bei Spitzenentladung in Stickstoff durch einen geringen Sauerstoffgehalt sehr erhöht fand. Analog liegen die Erscheinungen im Hochspannungslichtbogen; siehe Grau und Russ, *Z. f. Elektroch.*, 13, 345 (1907).

hierdurch bedingte Wendepunkt in der Kurve dürfte seine Erklärung dahin finden, daß mit sinkendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung das Stickoxydgleichgewicht nicht mehr konstant bleibt, sondern fällt, wodurch die anfängliche Ozonbildung stets überwiegen kann.

Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf ruhende Stickstoff-Sauerstoffgemische wird ein hoher Anteil des Stickstoffes oxydiert. So konnten unter den gewählten Versuchsbedingungen folgende Werte erhalten werden:

Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung in Volumprozenten	Erreichtes NO-Maximum in Volumprozenten, bezogen auf das Endgas
5	[0·2]
20·8	4·1
50	13·2
75	18·0
91·5	[21]

Die Erreichung so beträchtlicher Werte ist aber nicht auf eine hohe Lage des elektrischen Stickoxydgleichgewichtes zurückzuführen, sondern ist durch die Koppelung elektrischer und chemischer Wirkungen hervorgerufen, indem im Überschuß vorhandenes Ozon das gebildete NO zu N_2O_5 oxydiert und hierdurch eine Nachbildung von Stickoxyd erzwingt. Die Stickoxydbildung läßt sich als Reaktion nullter Ordnung darstellen und schreitet so lange fort, als Ozon im Überschuß vorhanden ist. Ist das gesamte Ozon verbraucht, so führt die weitere Entladung zu einer Zersetzung des N_2O_5 . Auch das hierdurch entstehende NO_2 zerfällt dann fast vollständig bis zur Erreichung eines stationären Zustandes, der einerseits durch ein den Versuchsbedingungen entsprechendes elektrisches Stickoxydgleichgewicht und andererseits durch die Ozonbildungsgeschwindigkeit bedingt erscheint. Die als Vergiftungsphänomen bekannte Erscheinung, wonach schon geringe

NO_2 -Mengen die Bildung von Ozon verhindern, steht hiermit im Zusammenhange.

Mit wachsender Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung steigt die verfügbare Ozonmenge und demgemäß das erreichbare Stickoxydmaximum bis zu jenem Punkte, wo der gesamte Stickstoff oxydiert ist. Oberhalb dieser Grenzkonzentration gelangt man zu einem stationären Zustand, der durch N_2O_5 und Ozon gegeben ist. Die Ozonkonzentration hat aber im allgemeinen schon frühzeitig ihr Maximum überschritten.

Unter gegebenen elektrischen Bedingungen ist die Stickoxydbildungsgeschwindigkeit unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu konstant, während die Ozonbildungsgeschwindigkeit mit wachsendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung ansteigt. Doch zeigt sich, daß stickstoffarme Gemische, wohl infolge verringerter Leitfähigkeit, eine Verlangsamung der Bildungsgeschwindigkeiten aufweisen. Variation der elektrischen Bedingungen bei gegebener Gaszusammensetzung verändert die Bildungsgeschwindigkeit für Stickoxyd und für Ozon im gleichen Sinne, so daß der Reaktionsverlauf derselbe bleibt. Hingegen zeigen sich relative Verschiebungen der Bildungsgeschwindigkeiten, welche das Stickoxydmaximum beeinflussen; so ergeben z. B. erhöhte Energiezufuhr oder verringerter Gasdruck niedrigere Werte des Stickoxydmaximums.

Der durch N_2O_5 beschleunigte Ozonzerfall zeigt sich innerhalb gewisser Grenzen von der Ozonkonzentration unabhängig.

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung durchgeführt. Dem Direktor dieser Anstalt, Herrn Regierungsrat W. Kalmann, danken wir für die Förderung, welche er unseren Untersuchungen zuteil werden ließ.

Die Arbeit wird fortgesetzt.