

Zeitschrift: Bulletin de l'Association suisse des électriciens
Herausgeber: Association suisse des électriciens
Band: 29 (1938)
Heft: 25

Artikel: Grundlagen der Luftstickstoff-Gewinnung in der elektrischen Entladung
Autor: Hardung, V.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1059019>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 18.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Grundlagen der Luftstickstoff-Gewinnung in der elektrischen Entladung.

Von V. Hardung, Basel.

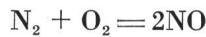
661.5

Die Frage der Luftstickstoffgewinnung im elektrischen Lichtbogen wird rein physikalisch behandelt, wobei das Grundsätzliche und Problematische besonders zur Geltung kommt. Es wird auch auf die Notwendigkeit tiefergreifender Forschung im Gegensatz zum rein empirischen Probieren aufmerksam gemacht. Der Artikel, der hauptsächlich auf der angegebenen Literatur fusst, dürfte unsere Physiker und physikalisch orientierten Elektrotechniker besonders interessieren, da das behandelte Problem für die Schweiz von Bedeutung ist.

L'auteur traite du point de vue purment physique la production d'azote atmosphérique au moyen de l'arc électrique, en faisant ressortir spécialement le problème et les questions de principe. Il signale la nécessité de la recherche profonde qu'il oppose à la méthode purement empirique. L'article, qui repose principalement sur les sources indiquées, semble susceptible d'éveiller particulièrement l'intérêt des physiciens et des électriciens orientés vers la physique, car le problème traité est d'une grande importance pour la Suisse.

1. Die thermodynamische Betrachtungsweise und ihre Grenzen.

Bläst man Luft oder ein anders zusammengesetztes Stickstoff-Sauerstoffgemisch durch eine Kammer, in der eine elektrische Entladung, etwa ein Lichtbogen, brennt, so findet man, dass das Gas beim Verlassen der Kammer einen bestimmten, im allgemeinen geringen Prozentsatz an Stickoxyd (NO) enthält. Den Mechanismus dieser Reaktion betrachtete man früher ausschliesslich vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus. Die Reaktion, von der vorläufig angenommen werden soll, dass sie nach der Gleichung



verläuft, ist umkehrbar, d. h. unter gewissen Bedingungen kann auch ein Zerfall des Stickoxyds in seine Komponenten stattfinden. Ob die Reaktion im einen oder andern Sinn verläuft, hängt von der Konzentration des gebildeten NO, der Temperatur und der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches ab. Nimmt man etwa die Zusammensetzung als gegeben an, so gehört zu jeder Temperatur eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration an NO oder zu einer beliebigen NO-Konzentration eine bestimmte Gleichgewichtstemperatur. Erhöht man die Temperatur, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach höheren NO-Konzentrationen und umgekehrt. Quantitativ lassen sich die Verhältnisse durch das Massenwirkungsgesetz darstellen. Dieses lautet bekanntlich

$$\frac{(\text{Konz. NO})}{\sqrt{(\text{Konz. } N_2) \cdot (\text{Konz. } O_2)}} = k(T)$$

Die in der Formel auftretenden Konzentrationen sind dabei in Volumprozenten des ursprünglichen Gemisches einzusetzen.

k ist die Gleichgewichtskonstante. Deren Abhängigkeit von der Temperatur ist nach Nernst durch die Gleichung

$$\log k = -\frac{4726}{T} + 0,537 \quad 1)$$

gegeben, wo T die absolute Temperatur bedeutet, vom absoluten Nullpunkt $-273^\circ C$ an gerechnet. In Tabelle I sind die entsprechenden Grössen für Luft (Verhältnis $N_2 : O_2 = 4 : 1$) zusammengestellt.

1) Haber gibt die wenig abweichende Formel $\log k = -\frac{4730}{T} + 0,537$ an.

Die erste Kolonne enthält die Stickoxydkonzentration in Volumprozent, die zweite die Gleichgewichtskonstante und die dritte, bzw. vierte Kolonne die zugehörigen Temperaturen.

Tabelle I.

NO %	k	T° abs. nach Haber	T° abs. nach Nernst
0,1	2,47 10^{-3}	1504	1500
0,5	1,24 10^{-2}	1936	1928
1,0	2,50 10^{-2}	2211	2202
1,5	3,78 10^{-2}	2414	2403
2,0	5,08 10^{-2}	2583	2571
3,0	7,73 10^{-2}	2869	2854
4,0	1,05 10^{-1}	3120	3103
5,0	1,33 10^{-1}	3347	3327
6,0	1,62 10^{-1}	3563	3541
7,0	1,93 10^{-1}	3780	3755
8,0	2,24 10^{-1}	3985	3958
9,0	2,57 10^{-1}	4197	4166
10,0	2,92 10^{-1}	4414	4381
12,0	3,63 10^{-1}	4841	4801
14,0	4,42 10^{-1}	5305	5258
16,0	5,28 10^{-1}	5808	5702
18,0	6,23 10^{-1}	6370	6304
20,0	7,29 10^{-1}	7015	6935
25,0	10,58 10^{-1}	9229	9094

Fig. 1 gibt den Zusammenhang zwischen der NO-Konzentration und der Temperatur (Spalte 3) in Kurvenform wieder.

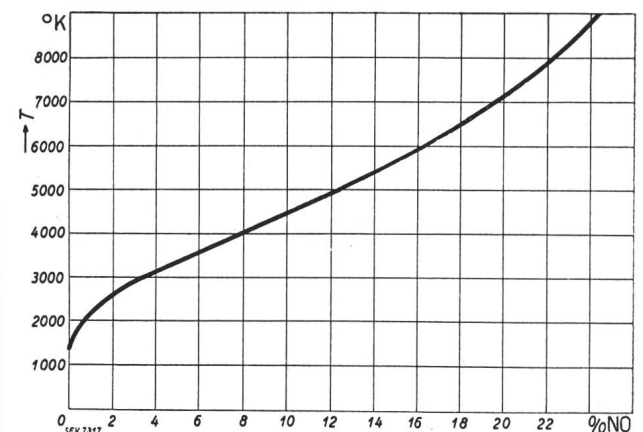


Fig. 1.

Zusammenhang zwischen NO-Konzentration und absoluter Temperatur T beim thermodynamischen Gleichgewicht.

Je nach der Temperatur ist aber auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, die sogenannte Reaktionsgeschwindigkeit, sehr verschieden. Wie gross die Unterschiede sind, kann der Tabelle II entnommen werden. Die dort

Tabelle II.

T° abs.	Zeit	T° abs.	Zeit
1000	61,62 Jahre	2100	5,06 s
1500	1,28 Tage	2500	1,06 10^{-2} s
1900	2,08 min	2900	3,45 10^{-5} s

angeführten Zeiten entsprechen der Zeitdauer, die nötig wäre, damit sich bei der betreffenden Temperatur die Hälfte des berechneten NO-Gehaltes bildet. Von grosser Bedeutung ist dabei die äusserst kleine Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen unter 2000° Abs. Es lag deshalb nahe, sich den Vorgang der NO-Bildung folgendermassen vorzustellen. Bei den hohen Temperaturen des Lichtbogens zwischen 3000 und 4000° abs. erhält man nach Tabelle I NO-Konzentrationen von einigen Prozenten (4...8). Schreckt man nun das Gas plötzlich ab, indem man dafür sorgt, dass es sich beim Verlassen des Entladungsraumes so schnell als möglich abkühlt, so wird das im heissen Bogen gebildete NO praktisch wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr wieder zerfallen.

Es hat sich indessen gezeigt, dass diese Auffassung dem Wesen der Sache doch nicht ganz gerecht wird. Die grundlegenden Versuche von *Haber*²⁾, die mit Wechselstrom-Hochspannungsbogen in Glas- und Quarzgefässen unternommen wurden, ergaben bei Luft und «verkehrter» Luft (79 % O₂, 21 % N₂) NO-Ausbeuten von 9,8 und 12,5 %. Nach Tabelle I würde dies Bogentemperaturen von 4100°...4600° abs. entsprechen. Beim Festhalten an der rein thermischen Erklärung müsste man dabei nach den über die Reaktionsgeschwindigkeiten mitgeteilten Daten unwahrscheinlich hohe Abschreckgeschwindigkeiten annehmen. Abgesehen davon liess sich eine obere Grenze für die Temperatur der in Glas- oder Quarzgefässen mit Wasserkühlung brennenden Bögen aus energetischen Betrachtungen abschätzen, wobei sich ergab, dass die Temperatur der roten Bogensäule weniger als etwa 3000° abs. betragen könnte. Man beobachtet nämlich, dass dieser rote Kern nicht ganz bis an die Rohrwandung reicht, sondern von einem dunkeln Raum umgeben ist. Man muss nun aus zwei Gründen annehmen, dass dieser rote Kern über den ganzen Querschnitt eine konstante Temperatur besitzt. Denn erstens würde die Einstellung eines Temperaturgefälles eine gewisse Zeit erfordern, die aber wegen der heftigen beobachteten Wirbelbewegung im Wechselstromlichtbogen nicht zur Verfügung stand. Zweitens spricht dafür die optische Homogenität der Säule. Nimmt man diese Tatsache als gegeben an und berücksichtigt man noch den ungünstigsten Fall, dass das Gas in der dunkeln Zwischenschicht an der Wand ruht, so lässt sich auf Grund der aufgewendeten elektrischen Leistung, der Wärmeleitung in der Zwischenschicht und der gegebenen Wandtemperatur ein Zusammenhang zwischen der Temperatur der Säule und der beobachtbaren Dicke der Zwischenschicht aufstellen. Bei einer angenommenen Säulentemperatur von 3000° abs. errechnet man eine

Schichtdicke von 0,68 mm. Die beobachtete Dicke war indessen eher kleiner, somit die Temperatur der Säule niedriger als 3000° abs. Die Tatsache, dass auch bei relativ kalten Entladungen (Glimmentladung) noch relativ hohe NO-Ausbeuten zu erhalten sind, ebenso neuere Versuche mit gerichteten Elektronenstrahlen in verdünntem Gas³⁾ legen die Vermutung nahe, dass die NO-Bildung durch Ionen- oder Elektronenstoss direkt oder indirekt bewerkstelligt wird. Durch Aufnahme von Sondencharakteristiken haben Langmuir und Mott-Smith⁴⁾ zeigen können, dass die Energieverhältnisse der Elektronen je nach dem Gasdruck Temperaturen bis zu 25 000° entsprechen können. Die Elektronen im Lichtbogen besitzen ja keine einheitliche Geschwindigkeit, sondern sie gruppieren sich nach der Maxwell-Boltzmannsches Statistik um einen durch die Temperatur oder besser durch die in der Entladung enthaltene Energie bedingten wahrscheinlichsten Wert. Die relative Zahl $\Delta N/N$ der Elektronen, die Geschwindigkeiten zwischen v und $v + \Delta v$ besitzen, ist nach Boltzmann durch die Gleichung

$$\frac{\Delta N}{N} = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \cdot v^2 \cdot \Delta v$$

gegeben. k bedeutet dabei die sogenannte Boltzmannsche Konstante ($k = 1,372 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$), m die Masse des Elektrons ($m = 9,00 \cdot 10^{-28} \text{ g}$) und T eine Temperatur, die in diesem Falle zweckmässig mit «Elektronentemperatur» bezeichnet wird. Da das Energieverteilungsgesetz die Gestalt der von Langmuir gemessenen Sondencharakteristiken bestimmt, kann aus ihnen die Elektronentemperatur experimentell ermittelt werden. Der Umstand, dass diese viel höher liegt als die Gastemperatur, besagt, dass zwischen den Elektronen und Molekülen kein thermodynamisches Gleichgewicht besteht.

Würden durch Elektronenstoss nur NO-Moleküle gebildet, aber keine zersetzt, so müsste bei im übrigen niedriger Gastemperatur die NO-Bildung quantitativ erfolgen; aber auch bei höherer Temperatur, wo das Reaktionsgleichgewicht «beweglich» wird, d. h. wo die Reaktions- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit messbare Werte annimmt, wäre das elektrische Gleichgewicht gegenüber dem rein thermischen zugunsten grösserer NO-Ausbeute verschoben. Erst bei sehr hoher Molekültemperatur, wo sich das Gleichgewicht fast momentan einstellt (siehe Tabelle I), fällt das elektrische mit dem thermischen Gleichgewicht zusammen. *Haber*⁵⁾ stellt in einer zweiten Arbeit ebenfalls Versuche mit reinem Stickoxyd als Ausgangsgas an. Falls man berechtigt ist, von einem elektrischen Gleichgewicht im oben besprochenen Sinn zu reden, sollte sich auch in diesem Falle dieselbe NO-Konzentration ergeben, wie wenn als Ausgangsgas ein 1 : 1-Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff verwendet worden wäre, was auch in der Tat der Fall war.

³⁾ Wansbrough-Jones, Proc. Roy. Soc. A, 127 (1930), S. 511.

⁴⁾ Gen. Electr. Rev., Bd. 27 (1924), S. 449, S. 538.

⁵⁾ Haber, Z. f. Elektrochem. Bd. 14 (1908), S. 689.

²⁾ Z. f. Elektrochem. Bd. 13 (1907), S. 725, und Bd. 14 (1908), S. 689.

Bezeichnet man die beiden Gleichgewichtskonstanten mit k_E bzw. mit k_T , so ist die Arbeitsgrösse $R \cdot T \log \frac{k_E}{k_T}$ ein Mass für die Verschiebung des elektrischen gegenüber dem rein thermischen Gleichgewicht. Ist $k_E > k_T$, so ist das elektrische Gleichgewicht günstiger als das rein thermische. Der Elektronen- bzw. Ionenstoss trägt mehr zur Bildung als zur Zersetzung des Stickoxyds bei. Dieser Fall wird von Haber als erwiesen betrachtet. Bei sehr hoher Molekültemperatur wird $k_E \cong k_T$, da durch Ionenstoss gebildetes NO infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit sofort wieder auf die thermische Gleichgewichtskonzentration absinkt. Aber auch bei zu tiefen Molekültemperaturen geht nach der Auffassung von Haber der Wirkungsgrad zurück, weil der Aufwand an elektrischer Leistung zur Erzeugung der für den Prozess nötigen Gasionisation in diesem Fall wächst.

Dass die elektrische Gleichgewichtskonstante in der Tat von der thermischen verschieden ist, wurde von Haber durch folgende Versuche bewiesen. Zum Zweck einer Temperaturabschätzung wird ein Platindraht von 0,01 mm Dicke quer durch die Entladungsbahn gespannt. Schon bei sehr kleinen Stromstärken glüht der Draht hell, schmilzt aber erst bei etwa 200 mA Bogenstrom. Bei der heftigen Gasbewegung im Wechselstrombogen dürfte die Gastemperatur höchstens einige 100° über dem Platinschmelzpunkt liegen, denn von einem bestimmten Punkt an wächst die Temperatur mit zunehmender Bogenleistung nur noch wenig, was man dadurch erklären kann, dass der kalte Gassaum zwischen der Bogensäule und der Wand dünner wird, wodurch eine bessere Wärmeleitung gewährleistet ist. Uebrigens sind bei hohen Temperaturen noch andere wärmeverbrauchende Umwandlungen, wie Dissoziationen usw., zu erwarten. Bei 120 mA, wo der Platindraht noch lange nicht schmilzt, wird eine Ausbeute von 8,5 % NO erreicht, entsprechend einer Gleichgewichtskonstante k_E von 0,186. Aus der Tabelle I entnimmt man für eine Temperatur von ca. 2200° abs. (Platinschmelzpunkt 2037° abs.) eine Gleichgewichtskonstante $k_T = 0,025$, die 7,5mal kleiner ist als die elektrische Gleichgewichtskonstante k_E . Hält man an der rein thermischen Auffassung fest, so müsste man eine so hohe Temperatur annehmen, dass sich das Gleichgewicht momentan einstellen würde ($k_E = k_T$). Gewisse Versuche mit NO als Anfangsgas*) wären dann nur zu erklären, wenn man annimmt, dass die Versuchsergebnisse (hohe NO-Konzentration) durch ein Durchschlüpfen des NO-Gases durch den Entladungsraum zwischen zwei Halbperioden des Wechselstroms vorgetäuscht seien. Abschätzungen aus der Strömungsgeschwindigkeit und die gute Durchmischung infolge der heftigen Wirbelbewegungen schliessen jedoch diese Möglichkeit aus.

*) Es handelt sich dabei um Versuche, bei welchen die Durchtrittsgeschwindigkeit des Gases höher gewählt war, und die eine höhere NO-Konzentration zeigten, als analoge Versuche mit kleinerer Durchtrittsgeschwindigkeit.

2. Neuere Versuche zur Bestimmung der sich abspielenden Elementarprozesse.

Die von Haber angestellten Untersuchungen ergaben im wesentlichen die Gewissheit, dass eine rein thermische Betrachtung im üblichen Sinne der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes unter Verwendung der in der Entladungsbahn auf übliche Art definierten und experimentell abgeschätzten Temperaturen nicht mehr zulässig ist. Vielmehr kommt für die Bildung des Stickoxyds eher die von Langmuir definierte und gemessene Elektronentemperatur⁶⁾ in Betracht, während für die Zersetzung des Stickoxyds in N₂ und O₂ die normale, mit der Zersetzung offenbar nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehende Gastemperatur (Translationstemperatur) zu berücksichtigen ist.

Auf den Mechanismus der Reaktion im einzelnen, auf den einzelnen Elementarprozess, haben erst einige in neuester Zeit erschienene Untersuchungen einiges Licht geworfen. Die Ergebnisse dieser von E. J. B. Willey⁷⁾ veröffentlichten Arbeiten mögen hier in Kürze wiedergegeben werden. Die Versuche wurden hauptsächlich mit Impulsentladungen durchgeführt. Bei solchen Entladungen wurde gelegentlich die Beobachtung gemacht, dass die Ausbeute an sogenanntem aktivem Stickstoff in reinem Stickstoff der aufgewendeten Leistung proportional war, während die Ausbeute an Stickoxyd in einem Stickstoff-Sauerstoffgemische anfangs mit steigender Leistung zunimmt, um dann von einer bestimmten Leistung ab konstant zu werden. Dies deutet auf ein destruktives Element hin, das sich bei diesem Vorgang bemerkbar macht. Versuche haben gezeigt, dass dieses destruktive Element in sogenanntem aktivem Stickstoff besteht, der in der Entladung ebenfalls gebildet wird. Man kann nämlich diesen aktiven Stickstoff durch katalytische Wirkung unschädlich machen, wenn man die Gase, die das Entladungsrohr verlassen, durch ein innen oxydiertes Kupferrohr leitet.

In bezug auf die Ausbeute gaben Impulsentladungen die besten Resultate, falls die pro Impuls aufgewendete Energie nicht zu gross ist. Beim

⁶⁾ Dass man mit dem Begriff des thermodynamischen Gleichgewichts vorsichtig umgehen muss, zeigen auch zwei Arbeiten von W. Lochte-Holtgreven, Z. f. Phys. Bd. 64 (1930), S. 443; Bd. 67 (1931), S. 590, die sich mit der Messung der Gastemperatur bei einer Glimmentladung in Azetylen — C₂H₂ — beschäftigen, und zwar wird die Temperatur aus der Intensitätsverteilung der Linien der Bandenspektren (Molekülspektren) berechnet. Interessanterweise gaben die verschiedenen Zerfallsprodukte C₂ und CH verschiedene Temperaturen, von 4700° und 2000° abs. Uebrigens sind beide Temperaturen höher als die normale Gastemperatur bei der betreffenden Entladungsart. Die Berechnung dieser Temperaturen beruht auf der statistischen Verteilung der Rotationsenergie auf die betreffenden Moleküle. Die Messungen zeigen demnach, dass den verschiedenen Freiheitsgraden der Bewegung unter Umständen eine verschiedene Temperatur zukommt. Die hohe beobachtete Rotationstemperatur des C₂-Moleküls kann man sich erklären, indem man annimmt, dass das beim Zerfall des Azetylen entstehende C₂-Molekül anfänglich eine hohe Rotationsenergie erhält, wobei die Emission der Bandenlinien zeitlich vor dem Energieausgleich mit andern Molekülen erfolgt.

⁷⁾ E. J. B. Willey, Proc. Roy. Soc. A, Bd. 152 (1935), S. 158; A, Bd. 159 (1937), S. 247.

Ueberschreiten einer gewissen Energie pro Impuls nimmt die Ausbeute wieder ab. Spektroskopische Untersuchungen mit demselben Entladungsrohr zeigten, dass bei Steigerung der Energie pro Impuls über das kritische Mass hinaus die Atomspektren des Stickstoffs und des Sauerstoffs an Intensität stark zunehmen, was auf eine vermehrte Dissoziation in Atome schliessen lässt.

Die schon im ersten Kapitel erwähnten Versuche von Wansbrough-Jones⁸⁾ mit homogenen Elektronenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit ergaben, dass die NO-Erzeugung bei einer Elektronengeschwindigkeit von 16 V begann und bei etwa 24 V einen stärkeren Anstieg zeigte. Da die Ionisierungsspannung des Stickstoffmoleküls 16,9 V⁹⁾ und eine erste Anregungsstufe¹⁰⁾ des ionisierten Stickstoffs einer Energie von 23 V¹¹⁾ entspricht, kann man annehmen, dass für die Reaktion das Vorhandensein von N_2^+ und $N_2^{+'}$ eine Rolle spielt. N_2^+ bezeichnet man das ionisierte, positiv geladene Stickstoffmolekül und $N_2^{+'}$ ein ionisiertes und gleichzeitig quantenmässig angeregtes Molekül.

Der vorläufig hypothetische Reaktionsmechanismus muss demnach folgenden Tatsachen gerecht werden:

1. NO ist das primäre Produkt¹²⁾.
2. Die Reaktion wird eingeleitet durch N_2^+ .
3. Aktiver, d. h. atomarer Stickstoff, ebenso atomarer Sauerstoff wirkt nachteilig auf die Reaktion.
4. Ueberschuss von Sauerstoff verbessert die Ausbeute, eine Tatsache, die schon von Haber beobachtet wurde.
5. Ueberlegenheit der Impulsentladung, vorausgesetzt, dass ein kritischer Leistungswert nicht überschritten wird.

Von Brewer¹³⁾, Westhaver¹³⁾ und Wansbrough-Jones¹⁴⁾ wurden folgende Reaktionen vorgeschlagen:

1. $N_2^+ + 2 O_2 \rightarrow (N_2 O_4)^+$
 $(N_2 O_4)^+ + \text{Elektron} \rightarrow N_2 O_4$
2. $N_2^+ + O_2 \rightarrow (NO NO)^+ \rightarrow 2 NO - \text{Elektron}$
3. $N^+ + O_2 \rightarrow NO_2 + \rightarrow NO_2 - \text{Elektron}$
4. $N_2^{+'} + O_2 \rightarrow NO_2^+ + N \rightarrow NO_2 + N - \text{Elektron}$
5. $N_2^{+'} + O_2 \rightarrow NO_2 + N^+ \rightarrow NO_2 + N - \text{Elektron}$

⁸⁾ Loc. cit.

⁹⁾ Unter Ionisierungsspannung versteht man diejenige Spannung, die ein Elektron durchlaufen haben muss, um eine ausreichende Energie für die Ionisierung des betreffenden Atoms zu erhalten.

¹⁰⁾ Unter Anregungsenergie versteht man analog die Energie, die nötig ist, um ein Atom oder Molekül auf eine bestimmte nach der Quantenmechanik mögliche Energiestufe zu bringen. Die Anregung kann dabei durch Elektronenstoss oder Lichteinstrahlung erfolgen.

¹¹⁾ Turner und Samson, Phys. Rev. Bd. 37 (1929), S. 743.

¹²⁾ Colorimetrische Analyse des Gases unmittelbar nach dem Verlassen des Entladungsgefässes ergab keine Anwesenheit von NO_2 . Dasselbe wird erst später durch Oxydation gebildet.

¹³⁾ Brewer und Westhaver, J. Phys. Chem. Bd. 34 (1930), S. 554.

¹⁴⁾ Loc. cit.

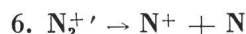
Eine kritische Betrachtung von Willey weist auf folgende Punkte hin:

Experimentelle Nachweise über die chemische Wirksamkeit von Ionen sind noch nicht mit genügender Sicherheit erbracht worden. Ueberdies ist nicht anzunehmen, dass N_2^+ oder N^+ dieselben chemischen Reaktionen eingehen wie N_2 und N , da ihre Elektronenanordnungen grundsätzlich verschieden sind; N^+ sollte z. B. eher wie ein Kohlenstoffatom reagieren, da dieses die gleiche Elektronenzahl hat und demnach dem N^+ chemisch ähnlich ist.

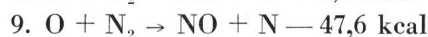
Die Reaktion 2 ist weniger anfechtbar, ausser in bezug auf ihre stark exotherme Natur. Bei ihr würde nämlich pro Gramm-Molekül eine Energie im Betrage von 321 Kilokalorien frei werden, die sich aus der Neutralisierungsenergie von $N_2^+ = 364$ kcal und der Bildungsenergie von $2NO$ aus $N_2 + O_2 = -43$ kcal zusammensetzt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei dieser ungeheuren frei werden Energie keines der Reaktionsprodukte zerfällt, muss als äusserst gering betrachtet werden.

Die Reaktionen 3, 4 und 5 stehen mit den eingangs erwähnten Beobachtungen, dass NO immer als primäres Produkt auftritt, im Widerspruch.

Auch, wenn Ionen nicht selbst an der Reaktion beteiligt sind, können sie doch nach entsprechender Umwandlung in den Prozess eintreten, z. B. entsprechend den Dissoziationsgleichungen



wobei dann neutrale Atome entstehen. Die Beobachtung, dass die NO-Bildung bei Beschiessung mit homogenen Elektronenstrahlen, die durch ein Potentialgefälle von 24 V beschleunigt wurden, stark zunimmt, spricht für eine solche Annahme. Immerhin erfolgt die Stickoxydbildung auch schon bei 16 Volt Elektronenenergie, wo der in Gleichung (6) angegebene Prozess noch keine merkliche Ausbeute liefert. Diese so entstandenen Produkte können demnach nicht die einzigen reagierenden Bestandteile sein. Reaktionsprozesse zwischen Atomen sind überdies nicht sehr wahrscheinlich. Zur Bildung des Stickoxyds kämen danach die Reaktionen



in Betracht.

Die erste davon ist wenig wahrscheinlich, da Sauerstoff mit aktivem Stickstoff, der ja reich an N-Atomen ist, nicht reagiert. Die zweite Reaktion wäre wahrscheinlicher, wenn man von dem ziemlich grossen Energiebedarf von 47 kcal absieht, der nur gedeckt werden kann, wenn man von hoch angeregten Sauerstoffatomen ausgeht, von deren Auftreten man noch keinen Beweis hat. Ueberdies würde dabei auch atomarer (aktiver) Stickstoff entstehen, der, wie eingangs bei der Besprechung der Versuche gesagt wurde, das gebildete NO zerstört.

Der von Willey vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wird durch die Gleichung



wiedergegeben. Die Klammer hinter O_2 soll andeuten, dass sich das Sauerstoffmolekül in einem sogenannten «metastabilen» Zustand befindet. Trotzdem das Molekül in diesem Zustand eine höhere Energie aufweist als in seinem normalen unangeregten Grundzustand, ist es dennoch recht stabil, d. h. es geht nicht sofort aus diesem Zustand unter Energieausstrahlung (Lichtemission) in den Grundzustand über, wie das im allgemeinen nach erfolgter Anregung auf einen quantenmechanisch möglichen Energiezustand der Fall ist. Bei den metastabilen Zuständen ist demnach die mittlere Lebensdauer ungewöhnlich gross; im Falle des in der Spektroskopie mit $A^1\Sigma$ bezeichneten Energieniveaus des Sauerstoffmoleküls beträgt diese ca. 7 Sekunden, während die mittlere Lebensdauer eines normalen angeregten Energiezustandes in der Größenordnung von $10^{-7} \dots 10^{-8}$ s liegt. Diese Erklärungsweise bietet einige Vorteile.

1. Die Reaktion erfordert nur 5,7 kcal pro Grammolekül, d. h. eine Energie von 0,25 Elektronenvolt für den einzelnen Elementarprozess, welche leicht durch innere oder kinetische Energie aufgebracht werden kann. Die Anregungsenergie des $A^1\Sigma$ -Zustandes des Sauerstoffmoleküls beträgt 1,62 Elektronenvolt.

2. Der Vorgang ist eine einfache bimolekulare Reaktion. Es brauchen keine instabilen Zwischenglieder oder an der Neutralisation behinderte Ionenwolken angenommen zu werden; ebenso entstehen keine Nebenprodukte, wie z. B. atomarer (aktiver) Stickstoff, dessen zerstörende Wirkung auf NO durch Versuche bewiesen wurde.

3. Sie erklärt die Ueberlegenheit der Impulsentladung, indem bei der kurzen Dauer der Einzelentladung die Wahrscheinlichkeit dafür gering ist, dass ein im metastabilen Zustand befindliches Sauerstoffmolekül auf ein höheres Energieniveau gehoben wird und für den Prozess verloren geht oder dass dasselbe in seinen Grundzustand zurückkehrt. Dass die nachfolgenden Entladungen das Reaktionsprodukt nicht zerstören, ergibt sich aus der Tatsache, dass die NO-Ausbeute dem Produkt $f \cdot i_m$ aus der Frequenz und der Stromamplitude proportional ist.

4. Die Erzeugung von NO ähnelt nach dieser Theorie der Gewinnung von Stickoxyd bei Explosion von CO und O_2 bei Ueberschuss von Stickstoff. Die Energie wird nach Bone und Townend von niedrigen Schwingungsstufen des Stickstoffmoleküls geliefert.

Die Entstehung des sogenannten $A^1\Sigma$ -Zustandes ist noch unklar. Er kann nicht durch Elektronenstoss vom Grundzustand aus angeregt werden, und es ist auch kein Anhaltspunkt dafür vorhanden, dass er als Endzustand irgendeines bei der Entladung beobachteten Quantensprunges auftritt. Indessen kann das Vorhandensein dieses Zustandes aus der Analyse des Absorptionsspektrums des Sauerstoffmoleküls eindeutig abgeleitet werden¹⁵⁾. Leider lässt sich das betreffende Bandenspektrum wegen seiner geringen Intensität nicht in Emission

beobachten, womit man ein Mittel in der Hand hätte, um festzustellen, in welchem Teil des Lichtbogens der Zustand am häufigsten auftritt, was unter Umständen für die technische Weiterentwicklung des Verfahrens zu grösseren NO-Ausbeuten pro kWh von grossem Wert wäre. Immerhin besteht eine Möglichkeit der Anregung des $A^1\Sigma$ -Zustandes durch Zusammenstösse, indem ein anderes angeregtes Molekül seine innere Energie auf das Sauerstoffmolekül überträgt. Nach dieser Auffassung ist es auch denkbar, dass Stickstoffionen N_2^+ oder angeregte Stickstoffionen $N_2^{+'}$ insofern am Zustandekommen der NO-Bildung beteiligt sind, dass sie durch Stösse ihre Energie an die Sauerstoffatome übertragen, um diese in den erwähnten metastabilen Zustand zu bringen. Ebenso kann bei der Neutralisation von Ionen die freiwerdende Neutralisationsenergie in Bewegungsenergie umgesetzt werden. Nach der Gleichung

$$k \cdot T = e \cdot V \cdot 300$$

($k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad; $e =$ elektr. Elementarladung $= 4,77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E.; V die in Volt ausgedrückte Geschwindigkeit) entspricht einem Volt eine Temperatur¹⁶⁾ von 11 600 Grad abs. Ionen mit einer kinetischen Energie, die einigen Volt entspricht, verhalten sich demnach wie sehr «heisse» Körper, die wohl andere Moleküle aktivieren und eine Kette von chemischen Reaktionen einleiten können.

Die soeben aufgezählten Möglichkeiten werfen auch einiges Licht auf den Zusammenhang der NO-Ausbeute mit dem verwendeten Elektrodenmaterial. Eine grössere Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiet wurden im Laboratorium für technische und theoretische Chemie der Universität Genf durchgeführt¹⁷⁾. Den betreffenden Forschern gelang es dabei, durch Verwendung geeigneter Elektrodenmaterialien, nämlich mit Lithium und Calcium legiertes Kupfer, ohne sonstige Aenderung an einem normalen Lichtbogengenerator (System Schönherr) eine Vergrösserung des technischen Nutzeffektes (NO Menge pro kWh) um 115 % zu erreichen¹⁸⁾. Diese enorme Steigerung des Nutzeffektes ist nur zum Teil der durch die geringere Ionisierungsspannung des Lithiums und Calciums bewirkten Erniedrigung der Bogenspannung zu verdanken. Eine weitere Ursache des gesteigerten Nutzeffektes dürfte in einer erhöhten Anzahl reaktionsfähiger Moleküle zu suchen sein. Man muss nämlich bedenken, dass

¹⁶⁾ Das Wort Temperatur ist natürlich in diesem Falle nur eine andere Ausdrucksweise, um die betreffenden Energiewerte der Vorstellung näher zu bringen. Streng genommen hat es keinen Sinn, von der Temperatur eines einzelnen Moleküls zu reden, da die Temperatur ein statistischer Begriff ist.

¹⁷⁾ Recherches sur l'action chimique des décharges électriques Helv. Chim. Acta, Bd. 12 (1929), S. 515; Bd. 13 (1930), S. 629; Bd. 13 (1930), S. 678; Bd. 14 (1931), S. 1307; Bd. 15 (1932), S. 959; Bd. 15 (1932), S. 970; Bd. 19 (1936), S. 287; Bd. 19 (1936), S. 308; Bd. 19 (1936), S. 320.

¹⁸⁾ Wakker et Briner, effet exercée sur le rendement de production de l'oxyde d'azote par accroissement de la fréquence associé à l'addition de lithium aux électrodes et à l'enrichissement de l'air en oxygène. Helv. Chim. Acta Bd. 19 (1936), S. 320.

¹⁵⁾ Childs und Mecke, Z. Phys. Bd. 68 (1931), S. 344.

ein positives Ion, das sich an einer Kathode mit geringer Elektronenaustrittsarbeit neutralisiert, weniger Energie an diese abgibt und deshalb in einem höheren Energiezustand zurückbleibt und umgekehrt.

Eine weitere Forschung in der von E. J. B. Willey angedeuteten Richtung sollte zuerst die günstigsten Bedingungen für das Auftreten des metastabilen Sauerstoffmoleküls aufsuchen. Für den Nachweis solcher Zustände stehen neben der spektroskopischen auch noch andere Methoden zur Verfügung. Es sei hier nur die elegante Methode von Bühl¹⁹⁾ genannt, die zum Nachweis metastabiler Quecksilberatome gedient hat. Sie beruht im wesentlichen darauf, dass ein metastabiles Atom einen geringeren Arbeitsaufwand zur Ionisierung benötigt als ein im normalen sogenannten Grundzustand befindliches. Es besitzt demnach eine geringere Ionisierungsspannung. Kommen nun metastabile Atome in Berührung mit einem glühenden Metall, dessen Elektronenaustrittsarbeit zwischen der Ionisierungsspannung des metastabilen und der des neutralen Atoms liegt, so werden die normalen Atome beim Auftreten auf das Metall, etwa ein glühender Draht, nicht ionisiert, während das betreffende Metall imstande ist, den metastabilen Atomen ein Elektron zu entreissen, so dass diese den Draht positiv geladen verlassen können. Mit einer Hilfelektrode, die gegenüber dem Glühdraht ein negatives Potential besitzt, können diese Ionen abgefangen und als Strom der Messung zugänglich gemacht werden. Ob ein solches oder ähnliches Verfahren auch beim metastabilen Sauerstoffmolekül angewendet werden kann, ist allerdings wegen des zu erwartenden geringen Unterschiedes zwischen der Ionisierungsspannung des metastabilen und des normalen Moleküls noch fraglich. Am normalen Molekül wurden überdies verschiedene Ionisierungsspannungen gemessen, deren Deutung noch nicht in allen Fällen ganz sicher ist.

Ein direkter spektroskopischer Nachweis hätte zur Voraussetzung, dass entweder das von Childs und Mecke in Absorption gefundene Bandenspektrum auch in Emission mit genügender Intensität auftritt, was nicht der Fall ist und auch aus quantentheoretischen Gründen nicht erwartet werden kann.

¹⁹⁾ A. Bühl, Eine Methode zum Nachweis metastabiler Atome. Helv. Phys. Acta, Bd. 6 (1933), S. 231.

Wollte man indessen ein Absorptionsspektrum zum Nachweis verwenden, etwa indem man Gas aus dem Bogenraum absaugt und durch ein Absorptionsrohr leitet, so müsste man ein Spektrum zur Verfügung haben, bei dem der erwähnte metastabile Zustand das untere Energieniveau darstellt. Ein solches Spektrum ist bis jetzt noch nicht bekannt.

Hätte man auf solche Art und Weise einen direkten experimentellen Beweis dafür gefunden, dass die Konzentration der metastabilen Moleküle mit der NO-Ausbeute parallel läuft, so könnte man daran gehen, die günstigsten Bedingungen für das Auftreten metastabiler Moleküle aufzufinden, indem man die sogenannte «Anregungsfunktion» zu ermitteln sucht. Da es nicht möglich ist, einen solchen Zustand durch Elektronenstoss anzuregen, wohl aber durch Ionenstoss, und da verschiedene Versuche dafür sprechen, dass das Vorhandensein von N_2^+ -Ionen für die Stickstoffbindung wichtig ist, so sollte man ein Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit N_2^+ -Ionen bekannter, willkürlich einstellbarer Geschwindigkeit (Stickstoffkanalstrahlen) beschliessen und gleichzeitig die Ausbeute an metastabilen Molekülen ermitteln. Trägt man die gemessene Ausbeute in einer Kurve gegen die Voltgeschwindigkeit der Kanalstrahlen auf, so erhält man die gewünschte Anregungsfunktion, welche aussagt, bei welcher Voltgeschwindigkeit die Ausbeute am grössten ist. Solche Anregungsfunktionen wurden bei einer Reihe von Atomen auf spektroskopischem Wege gefunden und ergaben ein Maximum bei einer mehrfach höheren Spannung als die, welche der in Elektronenvolt ausgedrückten Anregungsenergie entspricht. Von Versuchen mit metastabilen Molekülen in dieser Richtung ist dem Verfasser noch nichts bekannt. Hat man die Anregungsfunktion gefunden, so kann man daran gehen, die Bedingungen im Lichtbogen so zu wählen, dass eine möglichst grosse Zahl von Stickstoffionen mit einer Voltgeschwindigkeit auftritt, die dem Maximum der Anregungsfunktion entspricht.

Einer weiteren, mehr in die Tiefe dringenden Erforschung des Problems der Luftstickstoffbindung stellen sich demnach nicht geringe Schwierigkeiten in den Weg; sie sollte indessen wegen der grossen wirtschaftlichen Bedeutung der elektrischen Luftstickstoffgewinnung in der Schweiz trotzdem unternommen werden.

Der Begriff der Konzessionen für Elektroinstallateure.

Von K. Pfister, Zürich.

330.173.3: 696.6

Die Konzessionen, welche die Werke den Elektroinstallateuren erteilen, sind in der eidg. Elektrizitätsgesetzgebung nicht ausdrücklich erwähnt oder geordnet; und doch beruhen sie auf ihr. Wie der rechtliche und tatsächliche Zusammenhang beschaffen und zu erfassen ist, ist vor allem ein Rechtsproblem. Weder die Rechtsprechung noch die allzu spärliche Literatur sind zu einer befriedigenden Lösung gelangt. Der Zweck der folgenden Betrachtung ist, diese Lücke auszufüllen.

Les concessions que les distributeurs accordent aux installateurs-électriciens ne sont ni mentionnées explicitement, ni réglées par la législation fédérale en matière d'électricité, et cependant elles se basent sur cette législation. Les relations juridiques et de fait, ainsi que leur interprétation, sont avant tout un problème de droit. Ni la jurisprudence, ni les trop rares publications à ce sujet ne sont parvenues à une solution satisfaisante. Le but de la présente étude est de combler cette lacune.

Die «Konzessionen» für Elektroinstallateure und die «Konzessionsordnungen» sind den Elektrizitäts-

werken, den Elektroinstallateuren und den Energiebezüglern vertraute Erscheinungen. Weniger be-