

VII. Vorlesung.

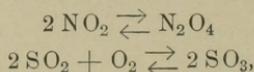
Bestimmung von Gasgleichgewichten nebst theoretischen und technischen Betrachtungen über zugehörige Fragen.

Die Betrachtungen dieses letzten Abschnittes sollen Verhältnissen gewidmet werden, die bei Gleichgewichtsbestimmungen, namentlich bei hohen Temperaturen, von Bedeutung sind. Auch wird sich dabei Gelegenheit geben, auf manche technischen und theoretischen Fragen einzugehen, welche bisher nicht behandelt wurden. Eine genauere Beschreibung des Handwerkszeugs, dessen man sich zur Ausführung von Gleichgewichtsbestimmungen bedient hat oder bedienen kann, wird hingegen nur insoweit stattfinden, als es sich um neue und noch weniger bekannte Hilfsmittel handelt.

Einen Gleichgewichtszustand zwischen Gasen können wir auf verschiedene Weise näher untersuchen.¹⁾

Physikalische
Hilfsmittel zur
Bestimmung
von Gasgleich-
gewichten.

Wenn bei der Reaktion, die zum Gleichgewichte führt, eine Veränderung der Molekülzahl stattfindet, wie z. B. bei den Reaktionen



so können wir Dichtebestimmungen ausführen, um die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung zu ermitteln. Für diesen Weg haben wir in der V. Vorlesung mehrere Beispiele kennen

¹⁾ Die physikalischen Untersuchungen des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe der Dichtebestimmung sind auf das ausführlichste mit ausgedehnten Literaturangaben bei Karl Windisch (Bestimmung des Molekulargewichts Berlin 1892) abgehandelt.

gelernt. Ändert sich, wie im Falle der Stickstofftetroxydspaltung, die Farbe, so kann man, wie Salet¹⁾ getan hat, das Gasgleichgewicht auch colorimetrisch untersuchen. Eine dritte Möglichkeit verwirklichten die Brüder Natanson²⁾, indem sie die Schallgeschwindigkeit in dem Gemisch von Stickstoffdioxid und Stickstofftetroxyd nach der Kundtschen Methode der Staubfiguren untersuchten und aus deren Änderung bei zu- und abnehmendem Drucke den Dissoziationszustand ableiteten.

Physikalische Mittel dieser Art ändern den Gleichgewichtszustand nicht. Chemisch-analytische Eingriffe hingegen sind nicht ausführbar, ohne das Gleichgewicht zu stören. Denn wenn wir etwa durch Absorption einen Gasbestandteil der Gleichgewichtsmischung entziehen, so werden die andern Stoffe ihn nachzubilden bestrebt sein. Erfolgt diese Nachbildung mit irgend merklicher Geschwindigkeit, so liefert unsere analytische Bestimmung ein wertloses Resultat. Denn wir finden dann nicht die Menge des gesuchten Stoffes, welche beim Gleichgewichte vorhanden war, sondern noch eine weitere Menge, die sich während unseres analytischen Eingriffs aus den anderen Reaktionsteilnehmern nachgebildet hat. Der analytische Eingriff setzt also voraus, daß die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts »gelähmt« ist.

Chemische
Gleichgewichts-
bestimmung.

Es gibt viele Fälle, in denen ein Gasgleichgewicht sich sehr langsam herstellt. So hat z. B. Bodenstein fast $5\frac{1}{2}$ Monate lang Jod und Wasserstoff aufeinander bei 283° einwirken lassen, um das schon zuvor bei 150° höherer Temperatur nahezu hergestellte Gleichgewicht vollständig zu erreichen. Es ist klar, daß man in einem solchen Fall keine merkliche Änderung in der Zusammensetzung zu befürchten hat, wenn man die Gasmasse leidlich rasch auf gewöhnliche Temperatur abkühlt. Hat man aber das System einmal auf gewöhnliche Temperatur gebracht, so ist die Lähmung der Reaktion vollständig, und man kann die einzelnen Bestandteile der Gasmischung durch chemisch-analytische Operationen bestimmen. Diese Lähmung der Reaktion durch Abkühlen läßt sich aber nicht immer durchführen. Einmal gibt es Gleichgewichte, für welche die Stickstofftetroxydspaltung ein Beispiel ist, welche solange eine große Einstellungsgeschwindigkeit zeigen als die beteiligten Stoffe überhaupt gas-

Lähmung von
Gleich-
gewichten.

¹⁾ Compt. Rend. 67 (1868) 488.

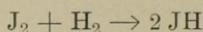
²⁾ Wied. Ann. 24 (1885) 454.

förmig bleiben. Diejenigen Gleichgewichte andererseits, deren Einstellung bei gewöhnlicher Temperatur völlig gelähmt ist und bei mittlerer Temperatur langsam erfolgt, werden bei genügender Erhitzung sehr rasch beweglich.

Geschwindigkeit der Gasreaktion.

Wir wollen diese Geschwindigkeitsverhältnisse am Beispiele des Jodwasserstoffgleichgewichts näher betrachten.

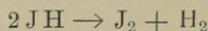
Nach den Grundsätzen der Massenwirkung ist die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt durch die Differenz der Mengen, welche sich in der Zeiteinheit bilden und zerfallen. Die Bildung des Jodwasserstoffs aus Jod und Wasserstoff nach



können wir durch die Abnahme der Jodkonzentration C_{J_2} messen, welche in der Zeiteinheit erfolgt. Wir erhalten dafür

$$-\frac{dC_{\text{J}_2}}{dt} = k' C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{H}_2}$$

wo C_{H_2} die Wasserstoffkonzentration und k' jene Änderung bedeutet, welche die Jodkonzentration in der Zeiteinheit erfahren würde, wenn wir durch Zufuhr von Wasserstoff während der Reaktion dafür sorgten, daß das Produkt $C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{H}_2}$ den Wert eines dauernd bewahrte. k' heißt die Geschwindigkeitskonstante der Jodwasserstoffbildung. Die Gegenreaktion



kann ebenso dargestellt werden durch

$$+\frac{dC_{\text{J}_2}}{dt} = k'' C_{\text{JH}}^2$$

Hier ist k'' die Geschwindigkeitskonstante des Jodwasserstoffzerfalls. Beide Reaktionen laufen gegeneinander und verursachen die Änderung:

$$\frac{dC_{\text{J}_2}}{dt} = k' C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{H}_2} - k'' C_{\text{JH}}^2$$

Ist das Gleichgewicht erreicht, so ist die Änderung

$$\frac{dC_{\text{J}_2}}{dt} = 0$$

und

$$k' C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{H}_2} = k'' C_{\text{JH}}^2$$

oder

$$\frac{k'}{k''} = \frac{C_{\text{JH}}^2}{C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}$$

Wir haben früher den Ausdruck

$$\frac{C_{\text{JH}}}{C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} = K$$

die Gleichgewichtskonstante des Umsatzes genannt. Wir entnehmen den vorstehenden Formeln:

$$K = \left(\frac{k'}{k''} \right)^{1/2}$$

Bodenstein (l. c.) hat die Werte der Geschwindigkeitskonstanten gemessen. Er fand für die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit k' und für diejenige der Zersetzungsgeschwindigkeit k'' :

Geschwindigkeit der Jodwasserstoffbildung und des Jodwasserstoffzerfalls.

° C	k'	k''
508	3,58	$1,059 \cdot 10^{-1}$
443	$3,75 \cdot 10^{-1}$	$0,670 \cdot 10^{-2}$
427	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$0,31 \cdot 10^{-2}$
410	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$0,137 \cdot 10^{-2}$
393	$3,79 \cdot 10^{-2}$	$0,588 \cdot 10^{-3}$
374	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$0,230 \cdot 10^{-3}$
356	$6,76 \cdot 10^{-3}$	$0,809 \cdot 10^{-4}$
326	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$0,326 \cdot 10^{-5}$
302	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$0,942 \cdot 10^{-6}$
283	$1,19 \cdot 10^{-4}$	

Die Konstanten, welche den Geschwindigkeiten und mithin den Umsatzmengen unter vergleichbaren Verhältnissen entsprechen, wachsen also bei der Temperatursteigerung um 200° um das Zehntausendfache. Das entspricht einer verbreiteten Gesetzmäßigkeit, nach der eine Temperaturerhöhung um 10° die Geschwindigkeit der Reaktionen zu verdoppeln pflegt. Unsere Abkühlungsmittel sind aber natürlichen Beschränkungen unterworfen. Gehen wir also mit der Temperatur über gewisse, von Fall zu Fall wechselnde Grenzen hinaus, so werden wir nicht verhindern können, daß sich während der Abkühlung ein gewisser Umsatz der Stoffe vollzieht, ehe die Lähmung der Gleichgewichtseinstellung eintritt. Die Gasmasse, welche wir dann untersuchen, wird nicht mehr dem Gleichgewichte bei der höchsten Temperatur, sondern dem bei einer niederen entsprechen, bei welcher die Gleichgewichtseinstellung »hängen geblieben« ist.

Wir können diese Überlegung auch graphisch darstellen, indem wir einen jener Fälle ins Auge fassen (Seite 85), bei denen die Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur fällt.

Graphische Darstellung der Geschwindigkeitseinfüsse.

Wir wollen den Gang der Gleichgewichtskonstante durch eine willkürliche — ausgezogene — Linie darstellen. In dem Temperaturgebiet a b werden wir das Gleichgewicht und damit dessen Konstante K richtig bestimmen. Gehen wir über die Temperatur

hinaus, zu welcher b gehört, so finden wir für K durch die punktierte Linie dargestellte zu hohe Werte, weil unsere Abkühlungsgeschwindigkeit zu gering ist, um das Gasgemisch unverändert »festfrieren« zu lassen. Sinkt die Temperatur unter den zu a gehörigen Wert, so erreichen wir das Gleichgewicht nicht mehr, weil die Einstellungsgeschwindigkeit zu klein ist. Wir finden dann irgendwelche Werte

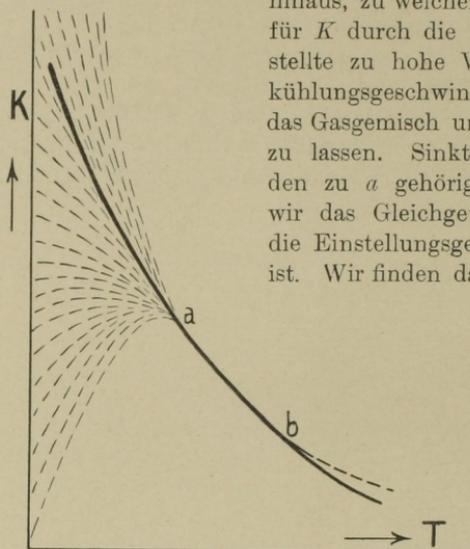


Fig. 9.

in dem punktierten Gebiet, je nach der Zusammensetzung unserer Ausgangsmischung.

Über die Verhältnisse in diesem punktierten Gebiet sind die Meinungen geteilt.

Für gewöhnlich wird

angenommen, daß wir, je länger wir zuwarten, um so näher den — durch die ausgezogene Kurve dargestellten — Gleichgewichtswerten liegenden Zahlen finden.

Falsche Gleichgewichte und passive Widerstände.

Es sind aber gelegentlich (siehe Jouniauxs Seite 73 Anm. erwähnte Untersuchung) Beobachtungen gemacht worden, nach denen man ziemlich rasch bis zu einem gewissen Abstände vom Gleichgewichtswerte kommt und dann auch bei langem Zuwarten nicht weiter gelangt. Diese Beobachtung wird namentlich von französischen Gelehrten im Sinne einer von Duhem vertretenen Auffassung so ausgelegt, daß ein »falsches« Gleichgewicht eingetreten ist, welches nicht nur als eine Phase sehr langsamen Reaktionsablaufes, sondern als ein wirklicher Reaktionsstillstand zu betrachten ist. Man verdeutlicht sich den Unterschied der Auffassung leicht durch den Vergleich mit der Bewegung schwerer Massen auf einer Fläche von abnehmender Schiefe. Die gewöhnliche Vorstellung geht dann dahin, daß der Reaktionsablauf im punktierten Gebiet dem Hinabrinnen

einer zähen Flüssigkeit zu vergleichen ist, das sich um so mehr verlangsamt, je mehr die Neigung der Fläche abnimmt, aber doch nicht aufhört bevor die Flüssigkeit den tiefsten Punkt erreicht hat. Nach der Vorstellung von Duhem liegen hingegen die Verhältnisse dem Hinabrutschen eines festen Materials analog, welches bekanntlich nur so lange erfolgt, wie der Böschungswinkel einen bestimmten Wert hat, und dann aufhört. In beiden Fällen ist zu denken, daß eine Temperatursteigerung einer Zunahme der Neigung entspricht. Bei höheren Temperaturen wird deshalb auf alle Fälle echtes Gleichgewicht erreicht. Während die Existenz der falschen Gleichgewichte in diesem Sinne zweifelhaft ist, darf sie in einem anderen als gewiß gelten. Denn während keineswegs allgemein anerkannt ist, daß eine einmal eingeleitete Reaktion freiwillig zu einem echten Stillstand gelangen kann, bevor das Gleichgewicht erreicht ist, ist andererseits darüber kein Zweifel, daß der Reaktionsbeginn dort, wo er nach den chemischen Kräften erwartet werden sollte, oft ausbleibt. Nennt man also den Zustand des Phosphors, der in reinem Sauerstoff von atmosphärem Druck sich nicht ändert, obwohl er mit verdünntem Sauerstoff leicht reagiert, oder den Zustand des Chlorknallgases bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln, woselbst jede Vereinigung ausbleibt, ein falsches Gleichgewicht, so gibt es sehr viele unter diesen Begriff gehörige Fälle. Aber diese nicht den Fortgang, sondern den ersten Eintritt der Reaktion betreffenden Beobachtungen dürften vorerst zweckmäßig als eine besondere Klasse angesehen werden. Man kann sie dann — mit einem Ostwaldschen Gedanken — in Vergleich setzen zu der Tatsache, daß Wasser aus einem frei hängenden tiefen Gefäße nicht auf den Erdboden hinabrinnt, weil es zunächst über den Rand des Gefäßes klettern mußte. Der Rand stellt einen »passiven« Widerstand dar. Im selben Sinne kann man »passive« Widerstände im chemischen Vergleichsfalle vermuten, deren Wesen man etwa mit van't Hoff¹⁾ darin begründet sehen kann, daß dem Umsatz eine Molekularorientierung vorangehen muß.

Die Lage der Punkte *a* und *b* in Fig. 9 hängt offenbar nicht nur von der Natur der betrachteten Reaktion, sondern auch wesentlich von der Versuchsanordnung ab, die wir wählen. Devilles Verfahren (Seite 140) Flammengase in ein Wasserrohr

Rückkehr zur graphischen Darstellung der Geschwindigkeitsverhältnisse.

¹⁾ Vorlesungen über theoretische Chemie. II. Aufl. 1901. Erstes Heft. S. 208, 209, 223.

schlagen zu lassen, schiebt z. B. *b* zu hohen Temperaturen hinaus, weil es eine sehr plötzliche Abkühlung bedeutet. Bodensteins monatelange Beobachtung jodwasserstoffgefüllter Glaskugeln rückt *a* zu relativ tiefen Temperaturen hinab, weil bei dieser langen Versuchszeit sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeiten zur Erreichung des Gleichgewichtes genügen. Die Erhitzung einer Gasmasse in geschlossenen Gefäßen ist andererseits nicht geeignet, das Gleichgewicht der Gase bis zu sehr hohen Temperaturen zu verfolgen. Denn solche Gefäße können schwer rasch genug abgekühlt werden. Deshalb kam Bodenstein bei der Jodwasserstoffspaltung nicht über 508° hinaus. Die Erhitzung strömender Gase aber gestattet uns nicht, *a* zu den tiefen Temperaturen hinabzuverlegen, die wir mit ruhendem Gas in geschlossenen Gefäßen erreichen.

Katalytische
Einflüsse.

Diese Betrachtungen gelten für die Umsetzung ohne Zuhilfenahme katalytischer Einflüsse. Verfügen wir über einen festen Stoff, welcher die Gasreaktion wesentlich beschleunigt, so können wir nicht nur die Temperaturgrenze *a* wesentlich hinabdrücken, sondern wir gewinnen zugleich einen bedeutenden Vorteil hinsichtlich des Abkühlungsverfahrens. Denn wenn wir uns in jenem Temperaturgebiet halten, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit der Gase ohne Zuhilfenahme eines Katalysators sehr klein, in Berührung mit dem Katalysator aber sehr groß ist, so friert das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur in dem Augenblicke fest, in welchem die Gase den Kontakt mit dem Katalysator verlieren. Wir haben Beispiele dafür in dem Verhalten eines Gemenges von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff und von Stickstoff und Wasserstoff. Schwefeldioxyd und Sauerstoff bilden bei 450° an fein verteiltem Platin leicht bis zum Gleichgewichte Schwefeltrioxyd. Das Gemenge von Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff aber wird äußerst träge im Umsatz, sobald es sich bei dieser Temperatur vom Platin entfernt. Ebenso wird gegen 1000° am fein verteilten Eisen eine Ammoniakbildung aus den Elementen bis zum Gleichgewichte leicht erreicht, während das Gasgemisch bei derselben Temperatur nur sehr langsam veränderlich ist, wenn der Katalysator fehlt.

Genauer betrachtet, sind alle festen Stoffe auf die Umsetzungen der Gase von beschleunigender Einwirkung. Im freien Gasraum gehen die Umsetzungen stets relativ am langsamsten. Zwischen den festen Stoffen bestehen aber die größten Unterschiede der katalytischen Wirksamkeit.

Das Wesen der katalytischen Wirkung ist nicht in allen Fällen klar. Sicherlich aber sind eine große Anzahl und vielleicht alle diese katalytischen Wirkungen auf Zwischenreaktionen zurückzuführen. Denn wenn auch Ostwald¹⁾ mit Recht vor einigen Jahren betont hat, daß die Erklärung einer beschleunigenden Wirkung durch Zwischenstoffe bloß möglich und nicht notwendig ist, so hat doch die einschlägige Spezialforschung in den näher studierten Fällen gemeinhin diese mögliche Erklärung als die richtige, bzw. wahrscheinliche erwiesen.²⁾

Wesen der katalytischen Wirkung.

Damit erscheinen die katalytischen Wirkungen fester Stoffe auf Gase aber den Reaktionen fester mit gasförmigen Stoffen unmittelbar vergleichbar. Diese heterogenen Reaktionen werden nun neuerdings vielfach so verstanden, daß an der Grenzfläche fest-gasförmig (oder fest-flüssig oder flüssig-gasförmig) stets chemisches Gleichgewicht herrscht, und daß die Geschwindigkeit des Umsatzes allein von dem Tempo abhängt, mit dem das Gasgemenge in der Grenzschicht sich durch Diffusion und Gasbewegung erneuert. Zur Begründung dieser Auffassung hat Nernst³⁾ geltend gemacht, daß ein Ungleichgewicht an der Grenzfläche bei einer heterogenen Reaktion einen endlichen Kraftunterschied zwischen Gebilden bedeuten würde, die unendlich nahe benachbart sind. Es ist aber klar, daß endliche Kräfte, die auf unendlich kleinen Abstand wirken, unendlich große Geschwindigkeit des Ausgleiches bedingen müssen. Ich habe demgegenüber bemerkt⁴⁾, daß diese Überlegung zunächst auf die Erscheinungen der Lösung (und Verdampfung) anzuwenden und seit langem auch dafür angewandt worden ist. Es ist nämlich aus dem angeführten Grunde theoretisch unmöglich, daß irgend ein Bestandteil einer Gasmasse in irgend einem festen Stoffe, der damit in Berührung steht, ganz unlöslich sein sollte. Wenn wir also etwa ein Gemenge aus Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in Berührung mit festem Platin bringen, so verlangt der von Nernst benutzte Gedanke, daß wir uns im Platin alle diese drei Stoffe bis zu einem gewissen Betrage gelöst denken. Dasselbe gilt vom Porzellan oder Glas, wenn wir diese Stoffe an

Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System.

¹⁾ Physikalische Zeitschr. 3 (1902) 318 (Abdruck des Vortrags auf der Naturforscherversammlung 1901).

²⁾ Beispiele siehe bei Bredig u. Haber Z. f. angew. Chem. 16 (1903) 558.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 47 (1904) 52.

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 156.

Stelle des Platins denken. Es gilt auch von beliebigen anderen Gasen, die wir statt des Schwefeldioxydes, Trioxydes und Sauerstoffes betrachten. Wir dürfen nun allerdings schliessen, dass an der Grenzfläche stets zwischen dem gelösten Gas und dem darüberliegenden Gas Gleichgewicht herrschen wird. Reagieren aber die in der festen Phase gelösten Anteile einerseits die gasförmigen in der Gasphase andererseits langsam, so wird ein chemischer Gleichgewichtszustand weder auf der gasförmigen noch auf der festen Seite der Grenzschicht irgend bestehen müssen, sondern die auf beiden Seiten der Grenzfläche befindlichen Stoffe werden zwei in sich im chemischen Ungleichgewicht befindliche Systeme bilden, deren Bestandteile paarweise miteinander im Lösungs- oder Verteilungsgleichgewichte stehen.

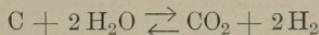
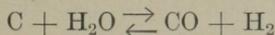
Erfahrungen
über die
Reaktionsge-
schwindigkeit
in heterogenen
System.

Die theoretische Schwierigkeit, endliche Kräfte auf unendlich kleinen Abstand an der Grenzfläche unausgeglichen zu denken, ist also gar nicht vorhanden, sobald wir Verteilungsgleichgewicht der Stoffe diesseits und jenseits der Grenze annehmen. Mit dieser Annahme aber ist die Vorstellung langsamen Reaktionsverlaufes durchaus vereinbar. Nun nimmt man freilich von diesen theoretischen Lösungsspuren experimentell nichts wahr. Für die theoretische Betrachtung aber ist dies ohne Belang, denn die Bedeutung dieser Betrachtung besteht nur darin, dass sie uns von der Unmöglichkeit belehrt über die Geschwindigkeit etwas Prinzipielles auszumachen, mit der das Gleichgewicht in der Grenzzone zwischen heterogenen Gebilden erreicht wird. Entfällt der theoretische Grund dafür, dass an einer Phasengrenze chemisches Gleichgewicht anzunehmen ist, so müssen experimentelle Erfahrungen über die Verhältnisse Auskunft geben. Nun hat Brunner¹⁾ für Reaktionen an der Grenzfläche fest-flüssig in mehreren Fällen gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Umsetzung in der Tat nur von der Diffusionsgeschwindigkeit abhing. Nernst hat durch eine sehr glückliche Überlegung die Gröfse des Diffusionskoeffizienten mit der Umsatzmenge für solche Fälle in quantitative Verknüpfung gebracht und Brunner (l. c.) hat diese Verknüpfung experimentell bestätigt gefunden. Aber die Brunnerschen Fälle sind sämtlich solche, bei denen man, genauer betrachtet, einen mefssbar langsamen Reaktionsverlauf bei zureichender Diffusionsgeschwindigkeit gar nicht erwarten konnte. Denn es

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 47 (1904) 56.

handelte sich dabei stets um einfache Ladungsaufnahme von Stoffen, die in Ionen übergingen und um einfache Ladungsabgabe von Ionen. Es ist aber eine allgemeine Erfahrung, daß die einfache Aufnahme und Abgabe der Ladung stets für unsere meßtechnischen Hilfsmittel »momentan« erfolgt. Bei komplizierten Fällen, wo sich eine »chemische« Änderung im eigentlichen Sinne an den Vorgang in der Grenzfläche untrennbar knüpft, habe ich hingegen in Gemeinschaft mit R. Rufs¹⁾ zeigen können, daß eine solche »momentane« Gleichgewichtseinstellung keineswegs erfolgt, und die Reaktion an der Grenzfläche fest-flüssig von der chemischen Geschwindigkeit abhängt.

Die Nernstsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit an heterogenen Flächen, die Brunner bestätigt hat, gilt für den Grenzfall, daß die spezifisch-chemischen Einflüsse, welche den Vorgang zu einem langsamen machen, entfallen. Sie lehrt uns, wie die Diffusionsgeschwindigkeit quantitativ die Umsatzgeschwindigkeit bestimmt, sofern die Diffusionsgeschwindigkeit die maßgebliche ist. Dies trifft immer zu, wenn die chemische Geschwindigkeit sehr groß gegen die Diffusionsgeschwindigkeit ist. Die Nernstsche Theorie lehrt aber keineswegs, daß die chemische Geschwindigkeit gegen die Diffusionsgeschwindigkeit groß sein muß, sondern läßt, richtig betrachtet, diesen Punkt völlig dahingestellt. Es wäre gewiß eine sehr große Vereinfachung, wenn man die chemischen Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche gegen die Diffusionen a priori vernachlässigen dürfte. Von dieser Annahme hat z. B. Herr v. Jüptner²⁾ Gebrauch gemacht bei numerischen Rechnungen über das Wassergas. Er stellt sich vor, daß an der Grenzfläche von Kohle gegen Wasserdampf in der Glühhitze stets die beiden Gleichgewichte



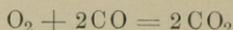
gleichzeitig beständen. Wir werden aber am Schlusse dieses Vortrags sehen, daß diese Vorstellung, welche verlangt, daß die Gase zugleich untereinander und mit der Kohle im Gleichgewicht stehen, nicht zutrifft.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 47 (1904) 257.

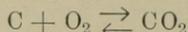
²⁾ Beiträge zur Theorie des Generator- und des Wassergases. Stuttgart 1904 in Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Anwendung auf
die Verbren-
nung der Kohle.

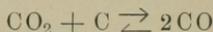
Mit diesem Falle verwandt ist die Frage nach den Vorgängen an der Grenzfläche glühender Kohle gegen Luft. Die Kohle verbrennt bei hoher Geschwindigkeit der durchgeblasenen Luft noch bei Weißglut zu Kohlensäure, während im Gleichgewichte oberhalb 800° wesentlich und oberhalb 1000° fast ausschließlich Kohlenoxyd vorhanden sein sollte. Diese Abhängigkeit des Verbrennungsergebnisses von der Luftgeschwindigkeit wird beim Wassergasprozefs nach Dellwik·Fleischer¹⁾ praktisch nutzbar gemacht. Man kann nun offenbar zwei Annahmen machen. Man kann sich entweder vorstellen, dafs an der Grenze der Kohle gegen das Gas sich primär Kohlenoxyd in jener nahezu quantitativen Ausbeute bildet, die dem Gleichgewicht entspricht, und dafs später, nachdem das Gas den Kontakt mit der Kohle verloren hat, nach



durch neu zutretenden Luftsauerstoff die (wenig dissoziierte) Kohlensäure entsteht. Aber dies wäre der erste Fall, in welchem Sauerstoff primär unter Spaltung seines Moleküls reagierte. Nach allen Autoxydationserfahrungen entsteht als erstes Produkt der Verbrennung ein Stoff, der ein Mol O_2 enthält.²⁾ Im vorliegenden Falle wird danach die primäre Reaktion



sein. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist dann sekundär gemäfs



zu denken. Sie wird erfolgen oder ausbleiben, je nachdem die Kohlensäure zu diesem weiteren Umsatz Zeit findet oder nicht. Die maßgeblichen Geschwindigkeitskonstanten sind uns noch nicht bekannt. Doch ist jedenfalls kein Grund gegen die Vorstellung vorhanden, dafs es bei sehr raschem Luftstrom der primär entstandenen Kohlensäure an Zeit mangelt, um in sekundärer Reaktion mit Kohle das Kohlenoxyd zu erzeugen, dessen Bildung bei längerem Zuwarten, entsprechend der Lage des Gleichgewichts, äußerst weitgehend erfolgt.

¹⁾ Siehe darüber Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 41 (1898) 557 [Bunte], 528 [Leybold], ferner 42 (1899) 593 [Lunge], ferner 43 (1900) 355, 373, 575, 672, 694, 709, 957 [Strache und Jahoda], ferner 44 (1901) 393 [Bueb], ferner 47 (1904) 268 [Placidi und Kettner] und 1079 [Keppeler] u. a. m.

²⁾ Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 7 (1901) 441, 446, insbesondere siehe ferner Engler u. Weißberg Autoxydation Braunschweig 1904.

Kehren wir zu den katalytischen Einflüssen fester Stoffe auf Gasreaktionen zurück, so ist es klar, dafs die Unterschiede in der Wirksamkeit der Katalysatoren allein auf Unterschieden der Oberflächenbeschaffenheit beruhen müßten, wenn es allein auf Diffusionsverhältnisse ankäme. Dem aber widersprechen die Beobachtungen. Die katalytische Wirksamkeit des Platins auf Schwefeldioxyd und Sauerstoff übertrifft jene des fein verteilten Porzellans beispielsweise in einem Mafse, das durch Oberflächenverhältnisse allein nicht zu erklären ist. Derartige Fälle sind zahlreich. Dabei ist zu erwägen, dafs die Temperatur die Diffusionen und die Reaktionen ungleich stark beschleunigt. Am selben Katalysator können bei niederer Temperatur chemische, bei hoher Diffusionseinflüsse die Geschwindigkeit bestimmen.

Noch eine Bemerkung über die Theorie der heterogenen Reaktionen.

Es ist zu bemerken, dafs man gelegentlich eine Entscheidung zwischen chemischen und Diffusions-Geschwindigkeiten zu erbringen gesucht hat, indem man den Temperatureinflufs auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelte. Die Diffusionen werden in ihrer Geschwindigkeit nur wenig, die chemischen Reaktionen stark durch Erwärmung begünstigt.

Der Temperaturkoeffizient der heterogenen Reaktion.

Bei einer einschlägigen Diskussion zwischen Stock und Bodenstein ist die Frage aufgeworfen worden, was in diesem Sinne eine geringe und was eine starke Begünstigung ist. Bodenstein nennt den Temperatureinflufs noch einen grofsen, wenn bei hoher Temperatur eine Erhöhung um 10° die Geschwindigkeitskonstante um 20% vermehrt. Stock¹⁾ ist abweichender Meinung. Sicherlich hat Bodenstein recht, denn der Diffusionskoeffizient der Gase wächst²⁾, soweit unsere Kenntnis reicht, knapp dem Quadrate der absoluten Temperatur proportional, also für 10° Temperaturerhöhung bei gewöhnlicher Temperatur um 6% bis 7% und bei 500°C um etwa $2\frac{1}{2}\%$. Die Zuwachse der Geschwindigkeitskonstante von Gasreaktionen und der Diffusionskonstante von Gasen werden also gemeinsam kleiner, wenn wir von niederen zu höheren Temperaturen übergehen, bewahren aber wohl ein Verhältnis von etwa $10:1$.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 112 (1904). Vgl. Berl, Z. f. anorg. Chem. 44 (1905) 267, dessen Ergebnisse nach meiner Auffassung nicht für Diffusionsgeschwindigkeiten, sondern für Reaktionsgeschwindigkeiten sprechen.

²⁾ O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, II. Aufl., Breslau 1899, § 101.

Kehren wir zu unserer graphischen Darstellung Fig. 9 zurück, so bleibt noch eines Weges zu gedenken, um in dem Gebiete tieferer Temperaturen (links von a) das Gleichgewicht zu bestimmen, ohne es zu erreichen. Dazu können, wie Nernst¹⁾ gezeigt hat, die Reaktionsgeschwindigkeiten benutzt werden.

Nernsts indirekte Bestimmung des Gleichgewichts.

Nernst beobachtete die Bildung von Stickoxyd aus Luft bei 1538^o C, indem er sich zum Heizen des Gasstromes eines Platinrohrs von 13,5 cm Länge, 0,85 cm lichter Weite und 0,17 mm Wandstärke bediente. Es wurde durch niedrig gespannten Wechselstrom zum Glühen erhitzt. In das Platinrohr wurde ein Thermolement eingeführt. Ein eingeschobenes Rohr aus gebrannter Magnesia führte die Gase aus der Zone, in welcher die Platinwand intensiv glühte, rasch in ein kaltes Glasrohr ab. Nernst fand beim Durchleiten von Luft:

Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes.

Luftmenge	Zeit (Min.)	ccm NO	ccm NO pro Min.
1,3	31,5	ca. 0,2	ca. 0,006
1	70	> 0,4	> 0,006
1,6	145	> 0,96	> 0,0066.

Bei der geringsten Gasgeschwindigkeit wurden also auf 1,6 l 0,96 ccm NO oder auf 1 l 0,6 ccm erhalten. Bei größerer Geschwindigkeit blieb die Stickoxydausbeute pro Liter Luft kleiner, die Bildungsgeschwindigkeit pro Minute hatte aber in allen Fällen, wie man sieht, nahezu denselben Wert.

Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxydes.

Nernst leitete andererseits ein Gemenge von 3% NO und 97% Luft durch denselben Ofen bei derselben Temperatur. Wenn der Liter dieses Gases t Minuten zum Durchgang brauchte, so fand sich für den Stickoxydgehalt x des austretenden Gases (ccm NO pro Liter):

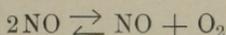
t	x
0	30
44	19,9
198	8,2.

Bei der geringsten Geschwindigkeit blieben also 8,2 ccm unzersetzt. Das Gleichgewicht ist offenbar weder bei der Bildung, noch bei der Zersetzung erreicht. Es liegt zwischen den Grenzen 0,6 ccm und 8,2 ccm pro Liter.

Die Stelle, an der es liegt, läßt sich nun aus den mitgeteilten Zahlen durch eine weitere Überlegung finden.

¹⁾ Göttinger Nachrichten (1904) 269.

Für die Reaktion



gilt analog den bei Jodwasserstoff früher vorgebrachten Überlegungen

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = k' C_{\text{NO}}^2 - k'' C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Alle Konzentrationen können in ccm pro Liter Gas ausgedrückt werden, da auf die Masseinheit nichts ankommt. Wenn man nun einerseits, von 1 l reiner Luft ausgehend, einige ccm NO entstehen läßt, andererseits, von 97% Luft und 3% NO beginnend, durch Zerfall des Stickoxydes zu reiner Luft übergeht, so ändert sich der Gehalt des Gases an Stickstoff und Sauerstoff nur relativ wenig. Das Produkt $C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$ bewahrt so ziemlich denselben Wert. Die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes, welche durch das Produkt $k'' C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$ dargestellt wird, ist auch, wie wir eben konstatierten, demgemäß mit etwa 0,0066 ccm pro Minute bei wechselnder Geschwindigkeit gleich gefunden worden. Ersetzen wir noch die Konzentration des Stickoxydes (in ccm pro Liter) durch x , so erhalten wir danach für die Versuchstemperatur

$$-\frac{dx}{dt} = k' x^2 - 0,0066 \quad \dots \dots \dots \text{a)}$$

Im Gleichgewichte aber wird x den speziellen Wert x_0 haben, während $\frac{dx}{dt}$ verschwindet, also

$$k' x_0^2 = 0,0066 \quad \dots \dots \dots \text{b)}$$

Nun können wir die Konstante k' aus den Beobachtungen über die Zerfallsgeschwindigkeit berechnen, wenn wir die eben gegebene Geschwindigkeitsgleichung (a) integrieren. Nernst erhält damit

$$2 x_0 k' = 0,0036.$$

Dies mit (b) vereinigt, ergibt

$$x_0 = 3,7.$$

Es werden also bei 1538° C im Gleichgewichte 3,7 ccm NO im Liter Luft vorhanden sein.

Kehren wir zu der Betrachtung des Gebietes zurück, in welchem wir bei einer einmal gegebenen Versuchsanordnung das Gleichgewicht praktisch erreichen können, so haben wir zunächst zu überlegen, wie wir uns von der Erreichung des Gleichgewichtes praktisch überzeugen. Bei weitem am wertvollsten ist es, wenn man das Gleichgewicht von beiden Seiten her erreichen kann. Zu dem Ende geht man einmal von den Stoffen aus,

Nachweis, daß das Gleichgewicht erreicht ist.

Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten bei ein und demselben Versuch.

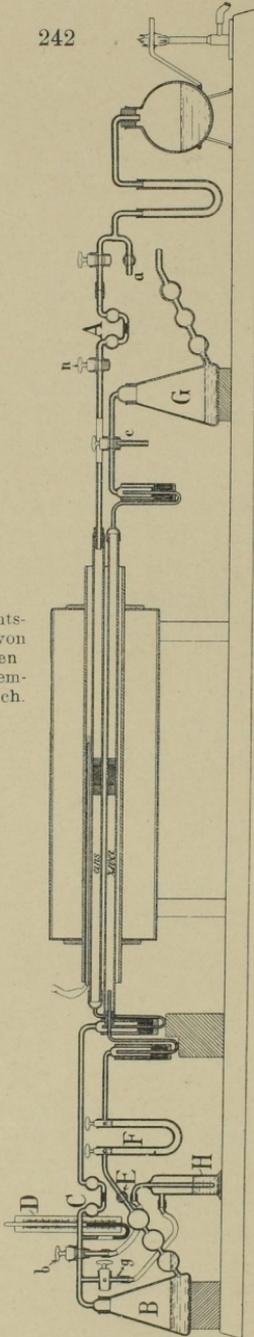


Fig. 10.

welche sich auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befinden, das andere Mal von denen, welche auf der rechten stehen. In beiden Fällen muß sich derselbe Wert der Gleichgewichtskonstante aus der Zusammensetzung der abziehenden Gase ergeben. Man darf aber dabei nicht erwarten, daß sich das Gleichgewicht von beiden Seiten gleich rasch einstellt. Die Gleichgewichtskonstante ist abhängig vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, und wenn die Gleichgewichtskonstante nicht gerade in der Nähe von 1 liegt, werden die Geschwindigkeitskonstanten und damit die Geschwindigkeiten selbst für die Reaktion und Gegenreaktion erheblich verschieden sein.

Diese Einstellung von beiden Seiten kann unter Umständen in ein und demselben Versuch gleichzeitig erreicht werden. Ein Beispiel dafür bietet das von van Oordt und mir zur Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes benutzte Verfahren.¹⁾

Die Anordnung ist in Fig. 10 abgebildet. Man erkennt zunächst rechts einen Kolben, welcher die durch Wärme leicht zersetzliche Verbindung von Ammoniak mit Ammoniumnitrat enthält. Durch einen Kupferdraht, den ein seitlicher Brenner erhitzt, findet eine regelmäßige Wärmezufuhr zu der Kolbenwand statt, die einen fortlaufenden Ammoniakstrom erzeugt. Der durch Ätzkalk getrocknete Strom passiert einen Blasenähler A, der einen beweglichen Quecksilbertropfen enthält, und gelangt in eine Porzellanröhre »eins«, welche in dem elektrisch geheizten

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 44 (1905), S. 341.

Ofen liegt. In der Mitte dieser Röhre befinden sich einige Flocken Asbest, der mit Salzsäure so weit ausgekocht worden ist, daß diese Säure keine Eisenreaktion mehr gibt, dann im Wasserstoffstrome geglüht, wiederum mit Salzsäure erschöpfend behandelt und schließlic nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Trocknen mit Zugabe von etwas Eisenoxyduloxalat in das Rohr gebracht ist. Bei Versuchsbeginn wird das Eisen aus seinem Oxalat zunächst im Wasserstoff- oder im Ammoniakstrome durch Erhitzen reduziert. Das Gas, welches diesen Eisenasbest passiert hat, gelangt nunmehr ohne jede Berührung mit Kautschuk oder Korkteilchen zu der am linken Ende der Zeichnung erkennbaren Vollhardschen Absorptionsflasche mit Schwefelsäure *B*. Zur Verbindung dieser Flasche mit dem Ausgang des Porzellanrohres dient eine an die Mündung des Porzellanrohres mit Mennigkitt gesetzte Glasmuffe, die das Gas durch einen (beweglichen) Quecksilberverschluss, wie er von Ozonversuchen her bekannt ist, weitergelangen läßt. Vor der Absorptionsflasche befindet sich wieder ein Blasenähler *C*, ein Quecksilbermanometer *D* und außerdem zwei Hähne, deren Verwendung gleich den übrigen Einzelheiten der Versuchsführung hier nicht Platz finden kann. Beim Austritt aus der Vollhardschen Flasche passieren die Gase einen Dreiwegehahn *E*, ein Rohr mit Ätzkalk *F* und einen Quecksilberverschluss, um danach in das zweite, dem ersten völlig gleichartig beschickte Rohr zu treten. Von dort gelangen sie nunmehr wieder mit Vermeidung der Berührung mit Gummi in die zweite Vollhardsche Absorptionsflasche *G*, an welche noch ein Gasometer bzw. eine Experimentiergasuhr zur Bestimmung des durchgehenden Gasquantums angeschlossen wird.

In solchen Fällen, in denen man das Gleichgewicht nicht von beiden Seiten erreichen kann, bleiben einige andere Wege, um zu erkennen, ob der erreichte Zustand wirklich einem Gleichgewicht entspricht. Man kann zunächst die Reaktionszeit sehr ausdehnen und beobachten, ob dadurch keine Veränderung eintritt. Man kann ferner erwägen, daß die Konstante des Gleichgewichtes unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist. Ändert man diese in weiten Grenzen, ohne dabei für die Gleichgewichtskonstante merklich verschiedene Werte zu finden, so erscheint es glaublich, daß das Gleichgewicht erreicht ist. Kennt man die Wärmetönung des Vorganges, so kann man nach van 't Hoff's Formel (S. 64) die Änderung der Gleichgewichts-

Indirekter
Nachweis der
Erreichung des
Gleichgewichts.

konstante berechnen, die einer bestimmten mäßigen Temperaturänderung entspricht. Findet man dann bei erhöhter Temperatur den so berechneten Wert, so ist eine ziemlich starke Gewähr für richtige Bestimmung der Konstante auch dort gegeben, wo man nur von einer Seite her an das Gleichgewicht herankommen kann. Da man bei einer Kenntnis der spez. Wärmen aus einer einzigen richtigen Gleichgewichtsbestimmung die Werte der freien Energie bei allen Temperaturen und Mischungsverhältnissen finden kann, so lassen sich in einem entsprechenden Falle auch Beobachtungen bei entlegenen Temperaturen zur Kontrolle benutzen.

Prüfung, ob das Gleichgewicht im Abkühlungsgebiet sich verschoben hat.

Schwieriger gestaltet sich manchmal die weitere Prüfung, ob das Gleichgewicht sich während der Abkühlung verschoben hat. Bedient man sich eines rohrförmigen Ofens, so lassen sich die Verhältnisse an der Hand eines Nernstschen (l. c.) Schemas gut erläutern.

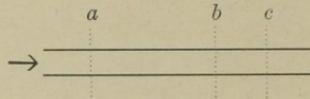


Fig. 11.

Wir nehmen an, daß auf der Strecke ab die Temperatur t herrscht, und daß die im Pfeilsinne durchströmenden Gase dort das Gleichgewicht annehmen. Um dies zu begünstigen, wird man durch großen Querschnitt die Gasgeschwindigkeit auf dieser Strecke recht herabsetzen und, wenn es angeht, katalytische Stoffe in diesem Rohrteile unterbringen. Wir nehmen weiter an, daß jenseits c eine Temperatur t_0 herrscht, bei der die Reaktion »gelähmt« ist. Dann wird alles darauf ankommen, den Gasstrom so zu wählen und die Strecke bc so einzurichten, daß das Gas ohne Zusammensetzungsänderung von b bis c passiert, in dem es den Temperaturfall $t \rightarrow t_0$ erleidet. Es liegt nahe, den Querschnitt des Rohres an dieser Stelle kapillar zu verengern, um den Übergang des Gases durch das gefährliche Gebiet zu beschleunigen. Hat man nun eine solche Anordnung getroffen, so wird man im allgemeinen finden, daß die Zusammensetzung des Gases, das bei c abzieht, zunächst von der Gasgeschwindigkeit abhängt und konstant wird, sobald man mit derselben über einen gewissen Wert hinausgeht. Man schließt dann gerne, daß die bei geringerer Geschwindigkeit zwischen b und c stattfindende Verschiebung des Gleichgewichtes nicht mehr eintritt, und daß die Zusammensetzung nunmehr dem Gleichgewichte entspricht, welches

wir zwischen a und b als erreicht voraussetzen. Dieser Schluss kann zunächst darum trügen, weil bei der größeren Geschwindigkeit diese letzte Voraussetzung nicht mehr der Wahrheit entspricht. Der Zweifel läßt sich beseitigen, wenn man in zuvor beschriebener Art von beiden Seiten her das Gleichgewicht zu erreichen sucht, beidemale die Grenzgeschwindigkeit ermittelt, oberhalb deren die Strömungsgeschwindigkeit die Zusammensetzung des abziehenden Gases nicht mehr beeinflusst und beidemale dieselbe Konstante des Gleichgewichts beobachtet. Aber es bleibt auch dann noch eine Unsicherheit. Die Vermehrung der Strömungsgeschwindigkeit bedeutet, wie Nernst betont, nämlich nicht ohne weiteres eine gleiche Vermehrung der Abkühlungsgeschwindigkeit. Der raschere Gasstrom führt mehr Wärme mit und bewirkt, daß sich die Strecke verlängert, auf welcher der Temperaturfall $t \rightarrow t_0$ stattfindet. Eine entscheidende Beweiskraft kommt dem Versuche also nur zu, wenn wir durch eine Änderung des Apparates — etwa durch Anbringung einer Kühlvorrichtung — dafür sorgen, daß bei rascherem Gasstrom die Wegstrecke, auf der das Temperaturgefälle $t \rightarrow t_0$ stattfindet, gleich oder annähernd gleich bleibt. Diesen Bedenken ist man enthoben, wenn man mit der Temperatur tief genug bleibt, um annehmen zu dürfen, daß das Gasgemenge nur so lange merklich rasch reagiert, als es auf der Strecke ab mit einem Katalysator in Kontakt steht. Da aber alle festen Stoffe bei genügend hoher Temperatur als Katalysatoren auf die Gasreaktionen wirken, so wird auch in allen Fällen der besprochene Gesichtspunkt in Frage kommen, wenn wir von niederen Temperaturen zu immer höheren voranschreiten.

Bestimmt man, wie dies Bodenstein beim Jodwasserstoff getan, außer den Gleichgewichtskonstanten auch die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion und Gegenreaktion, so gewinnt man immer die größte Sicherheit. Denn wenn man etwa (Fig. 9) über b hinaus bei der Gleichgewichtsbestimmung auf die punktierte Linie gerät, so wird sich dies mit großer Deutlichkeit an einem abnormen Gang der Geschwindigkeitskonstanten verraten.

Wir wollen schließlicly noch einen belehrenden Gedanken von Nernst¹⁾ erwähnen, durch welchen die Bedeutung der Abkühlungsgeschwindigkeit in einem etwas anderen Lichte erscheint.

Nernst
Theorie der
Gleichgewichts-
verschiebung
durch ein Tem-
peraturgefälle.

¹⁾ Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 905.

Wir nehmen, um nur ein Beispiel zu betrachten, an, daß ein Gemenge von Stickoxyd, Stickstoff und Sauerstoff im Gleichgewichte bei 4200° aus einer Flamme austritt, die eine ebene Fläche darstellt und daß das Gemenge senkrecht zur Flammenebene fortschreitend, auf eine kurze Strecke eine rapide Abkühlung erfährt. Setzen wir zunächst voraus, daß die Abkühlung auf die Weglänge von 1 mm 1000° beträgt, und daß das Gleichgewicht sich auf diesem Wege in jeder dünnsten Lamelle der Schicht der Temperatur entsprechend momentan einstellt. Dann wird auf 1 mm Abstand von der Flamme die Zusammensetzung wesentlich geändert sein, indem das Stickoxyd auf die Hälfte seines Partialdruckes gesunken, Sauerstoff und Stickstoff hingegen im Partialdruck entsprechend ein wenig gewachsen sind. Die Diffusion treibt dann Stickoxyd von der Flamme ins Abkühlungsgebiet hinein, während Sauerstoff und Stickstoff durch die Diffusion der Flamme zugeedrängt werden. Die Gleichgewichte in den einzelnen Schichten bleiben trotz dieses Einflusses un geändert, solange die chemische Reaktion genügend rasch verläuft, um die Massen, durch deren Zufuhr die Diffusion das Gleichgewicht zu stören sucht, momentan umzusetzen¹⁾. Sobald

Mathematische Beziehungen zwischen Diffusionskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit nach Nernst.

¹⁾ Die mathematische Theorie des Zustandes in der einzelnen Schicht läßt sich nach Nernst (l. c.) wie folgt geben: Betrachten wir eine Schicht vom Volumen eins (1 l) in welcher die Masse des Stickoxydes (in Molen d. i. c_{NO}) in der Zeit dt einen bestimmten Zuwachs erfährt, so ist derselbe darstellbar durch

$$\frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt.$$

Da die Masse eins (in Molen) in der Volumeinheit (1 Ltr.) den Druck RT ($R = 0,0821$ Liter-Atm.) übt, so ist der Druckzuwachs in der Schicht dabei

$$RT \cdot \frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt.$$

In einer Schicht von der Fläche q und der Dicke dx wächst die Masse entsprechend um

$$q \cdot dx \cdot \frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt$$

und der (Partial-) Druck des Stickoxydes um

$$RT q dx \cdot \frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt.$$

Kommt nun dieser Zuwachs durch Diffusion zustande, so gelten dieselben grundlegenden Beziehungen, die zuerst Fourier (Mach, Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1900, S. 83 ff.) für die Wärmeleitung entwickelt und danach Fick (Pogg. Ann. 94 (1855) 59) auf die

die Reaktion aber dies nicht mehr vermag, weil sie zu träge wird, treibt die Diffusion Stickoxyd in die Kühlzone vor und Stickstoff und Sauerstoff zurück, so daß in der Kühlzone eine Zusammensetzung der Gase auftritt, die sich jener in der heißesten Zone mehr und mehr nähert, je langsamer die Reaktionsgeschwindigkeiten werden, und je mächtiger durch Verkürzung der

Diffusion angewandt hat. Nach diesen Grundsätzen ist der beredete Zuwachs des Partialdruckes p_{NO}

$$D q dx \frac{d^2 p_{NO}}{dx^2} \cdot dt.$$

wo D die Diffusionskonstante ist.

Die Bedeutung der Diffusionskonstante erkennt man am besten, wenn man sich zwei riesige Räume vorstellt, deren Temperatur gleich ist. In einem befindet sich Stickoxyd vom Drucke einer Atmosphäre, im anderen Stickstoff und Sauerstoff, ebenfalls vom Drucke einer Atmosphäre. Im ersten Raume ist kein Stickstoff und Sauerstoff, im anderen kein Stickoxyd. Wir verbinden beide Räume durch ein Rohr von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Länge. Die in einer Sekunde über diffundierende Menge des Stickoxydes ist durch die Diffusionskonstante dargestellt.

Wird nun durch die chemische Reaktion des Stickoxydzerfalles in jedem Zeiteil genau so viel Stickoxyd vernichtet, als sich durch Diffusion in derselben Schicht anreichert, so ist der Zustand stationär. Nun ist die Stickoxydzerlegung nach bekannten Grundsätzen in ihrer Geschwindigkeit bei gegebener Temperatur dargestellt durch

$$-\frac{dc_{NO}}{dt} = k' c_{NO}^2 - k'' c_{N_2} \cdot c_{O_2}.$$

Die Partialdruckabnahme

$$-RT q dx \frac{dc_{NO}}{dt} dt$$

wird also, sofern sie durch Zerfall von Stickoxyd in die Elemente bedingt wird, darstellbar sein durch

$$RT q dx \cdot dt (k' c_{NO}^2 - k'' c_{N_2} \cdot c_{O_2}).$$

Dieser Ausdruck muß im stationären Zustand dem Partialdruckzuwachs durch Diffusion

$$D q dx \frac{d^2 p_{NO}}{dx^2} dt$$

gleich sein. Damit folgt

$$D \frac{d^2 p_{NO}}{dx^2} = RT (k' c_{NO}^2 - k'' c_{N_2} \cdot c_{O_2})$$

Die rechte Seite des Ausdruckes ist leichter auszuwerten als die linke, weil die Diffusionskonstante erstens von der Temperatur und zweitens von der Zusammensetzung der Gasmasse, der Zuwachs des Partialdruckgefälles $d^2 p_{NO}/dx^2$ ebenso aber in anderer Art von diesen beiden Variablen abhängt.

Kühlstrecke der Diffusionseinfluss gemacht wird. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase wachsen rasch mit steigenden Temperaturen, nach der kinetischen Gastheorie mit der $1\frac{1}{2}$ Potenz, nach den (nur bei relativ tiefen Temperaturen gesammelten Erfahrungen) mit der Potenz 1,7 bis 2,0 der absoluten Temperatur. Daraus erklärt sich, daß man auch noch bei sehr hohen Temperaturen durch eine rapide Kühlung erreicht, daß die Diffusion gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit dominierend auftritt und zuwege bringt, daß die Zusammensetzung im Abkühlungsgebiet dem Gleichgewicht in der heißesten Zone, also in der Flamme selbst, annähernd entspricht.

Die Stickoxydbildung bei der Explosion stickstoffhaltigen Knallgases.

Wir wollen nun auf Grund der angestellten Betrachtungen das von Nernst studierte Gleichgewicht der Stickoxydbildung aus den Elementen noch ein wenig näher beleuchten. Es bietet ein besonderes Interesse, weil das Temperaturgebiet, in welchem der Stickstoff mit dem Sauerstoff reagiert, besonders hoch liegt.

Nernst hat für die Ermittlung der Lage des Gleichgewichtes bei sehr hoher Temperatur Explosionsversuche von Bunsen¹⁾ benutzt.

Bunsen explodierte Knallgas mit Luftzusatz in Eudiometern und fand die in den beiden ersten Spalten gegebenen Werte:

	Volume Knallgas pro 100 Vol. Luft	Rückständige Luft (%)	Prozent NO.	Temperatur ° C
1.	64,31	99,90	0,07	2200
2.	78,76	99,43	0,38	2500
3.	97,84	96,92	2,05	2700
4.	226,04	88,56	7,63	3200

Nernst berechnet daraus die Prozente Stickoxyd, die aus der Explosion hervorgegangen sind. Bei der Berechnung des Stickoxydes ist ersichtlich berücksichtigt worden, daß das entstehende Stickoxyd mit Sauerstoff Stickstoffdioxyd bildet. Wird dies absorbiert, so verbleibt die »rückständige Luft«, deren Betrag Bunsen ermittelt hat. Die Stickstoffdioxydbildung verbraucht für je 1 Vol. NO $\frac{1}{2}$ Vol. O₂, so daß $\frac{2}{3}$ des Defizits, welches im Gasvolumen auftritt, dem Volumen des entstandenen Stickoxydes gleich ist. Die Temperaturen, welche in der Tabelle beigelegt sind, stellen die bei der Explosion erreichten Maximaltemperaturen dar. Ihre direkte Messung ist natürlich unmöglich. Ihre Berechnung kann aber mit Hilfe der Kenntnis der spez. Wärme

¹⁾ Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877 (2. Aufl.), S. 73.

von Luft, Knallgas und Stickoxyd und der Bildungswärmen von Wasserdampf und Stickoxyd erfolgen. Nernst benützt für die spez. Wärmen die Werte von Langen. Da Luft, Knallgas und Stickoxyd gleiche spez. Wärme haben, und ihnen übereinstimmend der relativ kleine Temperaturzuwachs der spez. Wärme zweiatomiger, schwer koerzibler Gase eigentümlich ist, so ist die Rechnung nicht gar zu unsicher. Es ist für ihr Ergebnis natürlich nicht ganz ohne Belang, ob der Wärmeverlust durch Strahlung berücksichtigt wird, und welchen Betrag man dafür ansetzt¹⁾. Nernst hat darüber keine Angaben gemacht.

Aus den Zahlen der Tabelle wäre ohne anderweitige Kenntnis des Gleichgewichtes gar nichts zu schliessen. Die Nernstschen Bestimmungen bei niedrigerer Temperatur in Öfen aber ergeben klar, dafs der Wert 0,07 für 2200° C noch bei weitem kleiner ist, als dem Gleichgewichte entspricht; auch für 2500° ist das Gleichgewicht sicher noch nicht erreicht. Die ausserordentlich kurze Zeit, in welcher durch die Explosion des Knallgases die Luft auf etwa 2200° erhitzt wird, reicht also nicht aus, um das langsam sich einstellende Gleichgewicht zu erreichen. Man kann diese Zeit bestimmen, wenn man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion und die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gasmasse kennt. Beides sind aber Gröfsen, die sich nicht ohne weiteres für die Bunsenschen Versuche angeben lassen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Explosion in einem Eudiometer ist nicht konstant, sondern nimmt zu, nachdem die Flamme einen gewissen Weg durchlaufen hat. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hängt von der Weite des Gefäßes ab. Sie ist in engen Gefäfsen viel gröfser als in weiten. Man kann vielleicht annehmen, dafs bei den Bunsenschen Versuchen die Maximaltemperatur etwa $\frac{1}{1000}$ Sek. lang bestand. In jedem Falle ist zu schliessen, dafs bei dem Explosionsverfahren in diesem Falle der Punkt *a* (Fig. 9) erst oberhalb 2500° C liegt. Die Versuche 3 und 4 hingegen fallen in das Gebiet *ab*, in welchem das Gleichgewicht erreicht wird, denn der aus Nernsts bei niederen Temperaturen (in Öfen) angestellten Versuchen extrapolierte Wert der Gleichgewichtskonstante ist mit ihnen (S. 88 Tabelle) in befriedigendem Einklange.

Schlüsse aus
den Explosions-
ergebnissen.

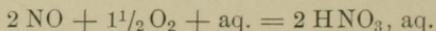
¹⁾ Über die Strahlung der Flammen siehe R. v. Helmholtz, Über die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase (Preisarbeit des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preussen, Berlin 1890), ferner Nernst, Physikalische Zeitschr. 5 (1904), S. 777.

Technische
Stickoxyddar-
stellung.

Daran lassen sich weitere Überlegungen knüpfen, welche die technische Ausführung der Stickoxydbereitung aus Luft betreffen. Der Prozents der Stickoxydbildung, den wir kurz als »Luftverbrennung« bezeichnen, ist technisch von der allergrößten Bedeutung, weil wir vom Stickoxyd mit Luft und Wasser zu der Salpetersäure und mit dieser zu den Nitraten gelangen, die von der Landwirtschaft und danach von der Sprengstoffindustrie im größten Umfange verbraucht werden. Die Erschöpfung der Salpeterlager in Chile läßt sich etwa für das Jahr 1940 voraussehen¹⁾. Andere natürliche Vorkommen von wesentlicher Ergebigkeit fehlen bisher. Versuche, den Stickstoff durch Kalziumkarbid in der Hitze zu binden und damit ein Düngemittel zu erhalten, das den Salpeter ersetzen kann, sind zwar in der technischen Durchführung erfolgreich, stehen aber ökonomisch auf nicht so günstiger Basis wie die Luftverbrennung. Auch die Möglichkeit, vom Ammoniak mit Sauerstoff zur Salpetersäure zu gelangen, ist vorhanden. Das Ammoniak selbst ist in großen Quantitäten aus der Kohle bei der Destillation und bei Versagungsprozessen (Mond) gewinnbar. Aber auch hier ist die wirtschaftliche Grundlage minder günstig als bei der Luftverbrennung, die zur Verwirklichung der Salpetersäureerzeugung nur Luft, Wasser und Kraft erfordert.

Das mögliche
Ausbringen an
Salpetersäure
für die Einheit
der aufgewandten elek-
trischen
Energie.

Wir wollen die Versuche, die man zur praktischen Ausführung der Luftverbrennung gemacht hat, vom Standpunkt der Theorie ein wenig beleuchten. Dabei tritt zunächst in den Vordergrund des Interesses die Ausbeute an Stickoxyden für die Einheit der aufgewandten elektrischen Arbeit. Wir müssen also zunächst untersuchen, welcher Verbrauch an Energie für die Bildung von Stickoxyd theoretisch notwendig ist. Dabei wollen wir die Zahlen auf Salpetersäure beziehen, die in freiwillig verlaufenden Reaktionen, also ohne weiteren Energieaufwand aus Stickoxyd, Wasser und Luftsauerstoff nach der summarischen Gleichung



erhalten werden kann.

Fall des heißen
Lichtbogens.

Gehen wir zunächst von einem stationären, ruhig brennenden Hochspannungsbogen aus, dessen Temperatur etwa 4200° C betragen mag. Das Gleichgewicht liegt bei dieser Temperatur nach

¹⁾ Sigfrid Edström, Transactions of the American Electrochemical Society, Bd. VI, S. 16 (1904).

der früheren Gleichung (S. 87) bei dem Wert der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{p_{NO}}{p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}} = 0,29,$$

dem eine Zusammensetzung

NO	O ₂	N ₂
10 0/0	16 0/0	74 0/0

bei Luft als Ausgangsmischung entspricht.

Zehn Mole NO liefern mit Hilfe von Luft und Wasser stöchiometrisch 630 g · HNO₃. Um dieses Quantum an Salpetersäure zu erzeugen, müssen wir 100 Mole permanenter Gase auf 4200° erhitzen und ferner jene Wärmemenge von 10 × 21 600 cal. aufwenden, welche für die Bildung von 10 Molen NO erforderlich ist. Die Erwärmungswärme von 100 Molen permanenter Gase von Zimmertemperatur auf 4200° können wir natürlich nicht mit Genauigkeit angeben. Doch wird die Formel

$$6,8 + 0,0006 t$$

für die mittlere spez. Wärme des Moles nicht erheblich falsch sein. Ob wir die Anfangstemperatur zu 0° oder zu 20° C setzen, macht offenbar keinen merklichen Unterschied. Die Erwärmungswärme der 100 Mole wird dann

$$w = 100 (6,8 + 0,0006 \cdot 4200) 4200 = 3914 400 \text{ cal.}$$

Dazu treten 216 000 cal. für die Bildungswärme, so dafs im ganzen 4130 400 cal. aufzuwenden sind. In elektrischem Mafs sind das 17 286 Kilowattsekunden oder 4,71 Kilowattstunden.

Wir erhalten also für das theoretische Ausbringen mit einer Kilowattstunde 212 g HNO₃. Es ist praktisch vielfach üblich, als Einheit des elektrischen Arbeitsaufwandes das Kilowattjahr zu nehmen, welches 365 × 24 = 8760 Kilowattstunden darstellt. Für 1 Kilowattjahr folgt danach eine mögliche Erzeugung von rund 1850 kg Salpetersäure.

Wir nehmen zweitens an, dafs es gelingt den Bogen 1000° Fall des kalten Lichtbogens. kälter brennen zu lassen. Der Stickoxydgehalt im Gleichgewichte beträgt dann nur die Hälfte. Die erforderliche Erwärmungswärme für 100 Mole erreicht den Wert

$$w = 100 (6,8 + 0,0006 \cdot 3200) 3200 = 2790 400 \text{ cal.}$$

Die Bildung von 5 Molen NO verlangt 108 000 cal. Der Gesamtverbrauch wird also:

$$2898 400 \text{ cal.}$$

Im elektrischen Maß bedeutet dies 3,37 Kilowattstunden. Wir erhalten aber hier nur 315 g HNO_3 . Das theoretische Ausbringen mit einer Kilowattstunde sinkt also in diesem Falle auf 93,5 g und für das Kilowattjahr berechnen sich 819 Kilo Salpetersäure.

Vorteile der hohen Temperatur.

Die Erniedrigung der Temperatur verschlechtert also die erreichbare Ausbeute sehr stark. Sie bedingt zugleich eine erhebliche Erschwerung in der Aufarbeitung der Gase. Denn während es relativ leicht ist, nitrose Dämpfe mit Luft und Wasser in Salpetersäure weitgehend zu verwandeln, wenn diese nitrosen Dämpfe einen großen Bruchteil der Gasmasse ausmachen, bereiten stark verdünnte Gase ernstliche Schwierigkeiten.

Vorteile der tieferen Temperatur.

Aber auf der anderen Seite besitzt die niedrigere Temperatur zwei Vorteile. Nach dem Ergebnis der Explosionsversuche ist zu schließen, daß bei ihr die kürzeste praktische Reaktionszeit zur Erreichung des Gleichgewichtes noch genügt. Denn die relative Bewegung der Luft gegen den Lichtbogen wird praktisch niemals mit einer Geschwindigkeit erfolgen, welche jene der Knallgasexplosion übertrifft. Aber das Gleichgewicht, welches sich bei 3200° herstellt, friert, wie die Versuche wiederum lehren, alsbald im Abkühlungsgebiet fest, während bei 4200° die Beweglichkeit des Gassystems so groß ist, daß jedenfalls ein Teil des entstandenen Stickoxydes sich im Abkühlungsgebiet rückbildet, wenn wir nicht besondere Hilfsmittel anwenden, um die Abkühlungsgeschwindigkeit sehr zu erhöhen. Der eine Vorteil der tieferen Temperatur liegt also in der leichteren Vermeidung einer Rückbildung der Elemente; der andere liegt in den kleineren Strahlungsverlusten der Gase. Die Wärmeabgabe durch Strahlung wächst bei Gasen sehr viel stärker als die Temperatur. Man gewinnt einen Anhalt, wenn man erwägt, daß die abgestrahlte Energie bei festen Stoffen der vierten bis fünften Potenz der absoluten Temperatur parallel geht. Die Stärke der sichtbaren Strahlung bei stationär brennenden Bögen ist so groß, daß das Auge in kürzester Frist vollständig geblendet ist. Diese Strahlung wird im wesentlichen von den Gefäßwänden aufgenommen und ihre Energie geht für die Bildung des Stickoxydes damit verloren. Diesen beiden Gesichtspunkten müssen die Versuchsanordnungen Rechnung tragen. Dazu kommt als drittes Moment, daß jede Rückkehr der Gase in den Flammenbogen einen Energieverlust bedeutet. Denn da das Gleichgewicht schon beim ersten Durchgang erreicht wird, so kann beim zweiten lediglich der

frühere Zustand wieder erreicht werden, der sich inzwischen durch Wärmeabgabe und Rückwärtszerfall verändert haben mag.

Die Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff im elektrischen Funken hat zuerst Cavendish beobachtet. Er konnte auch mit den bescheidenen Hilfsmitteln seiner Zeit bereits stündlich einige Milligramm Salpeter bereiten, indem er Funken durch Luft schickte, die über Ätzkalilösung abgesperrt war. Dann bestimmte Lord Rayleigh (1897) mit einem Hochspannungsbogen, den William Crookes nicht lange zuvor (1892) zur Stickoxydbildung aus Luft geeignet gefunden hatte, die Ausbeute an Salpetersäure, indem er den Bogen (2000 Volt Spannung) in einem 50 l Gefäß brennen liefs, in welchen ein Springbrunnen von Ätzalkali ging, während ein Gemenge von elf Teilen Sauerstoff und neun Teilen Luft (theoretischen Verhältnis für Bildung von NO_2) eingespeist wurde. Es wurde eine stündliche Umwandlung von 21 l des Gases in Salpetersäure erreicht, wobei mit dem Aufwand einer Kilowattstunde jeweils 50 g Salpetersäure gewonnen wurden.

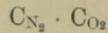
Ältere Versuche, Stickoxyd im Flammenbogen zu bereiten.

Nachdem das Problem auf diese Weise experimentell zugänglich geworden war, unterzogen es Mc. Dougall und Howles¹⁾ einer genaueren Untersuchung, indem sie den Hochspannungswechselstrombogen in Gefäfsen verschiedener Form brennen liefsen, durch die sie die Luft hindurchschickten. Sie erkannten, dafs es wesentlich darauf ankommt, die Stickoxyde so schnell als möglich aus der Glühzone des Lichtbogens zu entfernen und ihre Rückkehr in den Bogen zu hindern. Die Endform, die sie wählten, wird durch die folgenden Figuren 12 u. 13 verdeutlicht. *D* ist der Luftzutritt, durch den stündlich 20 l Gas zugeführt werden, *AA'* die Elektroden, *E* ein verglastes Guckloch in dem Steinzeuggefäß. Mc. Dougall und Howles erhielten unter den günstigsten Bedingungen für die Kilowattstunde 34 g Salpetersäure, wenn sie Luft verwendeten. Mit Lord Rayleighs Luft-Sauerstoffmischung hingegen erhielten sie für eine Kilowattstunde rund 67 g Salpetersäure. Die Steigerung der Ausbeute auf das Doppelte durch die Verwendung eines Gasgemenges, das statt 20,9 O_2 und 79,1% N_2 (Luft) einen Gehalt von rund 67% O_2 und 33% N_2 enthielt, führen Mc. Dougall und Howles gefühlsmäfsig auf die Begünstigung der Reaktions-

Versuche von Mc. Dougall und Howles.

¹⁾ Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society (IV) 44 (1900) Nr. 13.

geschwindigkeit durch Massenwirkung zurück. Da die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes vom Produkte



abhängt, das bei gleich bleibendem Drucke seinen Maximalwert für ein hälftiges Gemisch beider Gase erreicht, so ist es allerdings klar, das das Gemenge von 33% Stickstoff und 67% Sauerstoff rascher als Luft reagiert. Aber die Geschwindigkeit

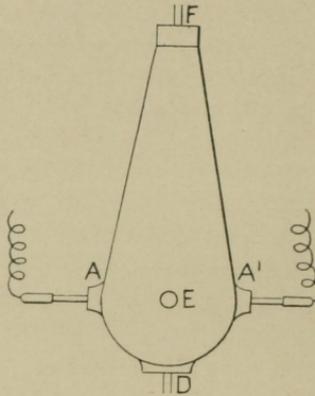


Fig. 12.

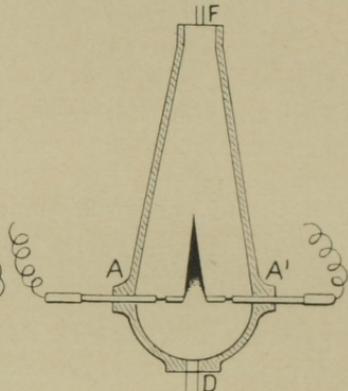


Fig. 13.

der Bildung von NO ist vollständig gleichgültig, da die Zeit in allen Fällen zur Erreichung des Gleichgewichtes bei der Bogen-temperatur genügt. Die Annahme von Mc. Dougall und Howles läßt also die gleiche Überschätzung der Massenwirkungseinflüsse erkennen, die wir bei der Schwefelsäureanhydridbereitung (S. 182) gekennzeichnet haben.

Die angebliche Massenwirkung des Sauerstoffs.

Man kann nun zunächst erwägen, das die Gleichgewichtskonzentration bei derselben Temperatur und mithin gleichem Wert der Gleichgewichtskonstante höher wird, wenn wir die Luft durch jenes Gemenge von $\frac{1}{3}$ Stickstoff und $\frac{2}{3}$ Sauerstoff ersetzen. Der Bogen von Mc. Dougall und Howles war nach der Beschreibung ihrer Versuche jedenfalls sehr heiss. Wir werden schwerlich fehl gehen, wenn wir ihn zu etwa 4200° C annehmen. Dann entsprach dem Gleichgewichte bei Luft ein Gehalt von 10% und bei dem sauerstoffreicheren Gemisch von 12,5% NO. Eine Verdoppelung der Ausbeute wäre also nur dann aus Massenwirkungen verständlich, wenn das Gleichgewicht bei Verwendung der sauerstoffreicheren Mischung ganz wesentlich früher im Abkühlungsgebiete hängen bliebe. Dazu fehlt aber jeder Grund.

Bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit wird vielmehr in dem stickoxydreichereren Gase erheblich raschere Rückbildung eintreten, da die Zerfallsgeschwindigkeit dem Quadrate des Stickoxydgehaltes proportional ist.

Wir kommen dem Verständnis etwas näher, wenn wir die Angabe von Mc. Dougall und Howles beachten, daß bei ihrem günstigsten Versuche mit Luft (34 g HNO₃ pro 1 KW.-Stunde) der Luftsauerstoff zu 51,5% der Salpetersäurebildung diente. Von den 21 Volumprozenten, welche die Luft an Sauerstoff enthielt, wurden also verbraucht:

Der Gehalt der Gase an Stickoxyd bei den Versuchen von Mc. Dougall und Howles.

zur Bildung von NO	3,716
zur Überführung von NO in N ₂ O ₅	5,574.

Die Gaszusammensetzung, bei welcher im Abkühlungsraum das Gleichgewicht hängen blieb, war also:

75,28% N ₂	17,28% O ₂	7,44% NO.
-----------------------	-----------------------	-----------

Eine Rückbildung des für die heißeste Zone zu 10% angenommenen Stickoxydes auf 7,5% ist glaublich. Brode¹⁾ hat mit ähnlichen Lichtbögen durch Benutzung eines wassergekühlten Rohres, in welches die Flamme direkt hineinschlug, Beträge von mehr als 8% NO erreicht. Muthmann und Hofer²⁾ haben andererseits 6,7% NO ohne solche Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit erreicht, indem sie sich ebenfalls ähnlicher Bögen bedienen. Wenn die Tatsache, daß die sauerstoffreichere Mischung die doppelte Ausbeute bei Mc. Dougall und Howles gab, sich aus Massenwirkungen erklären sollte, so müßten nahezu 15% NO im Gase entstanden und erhalten geblieben sein, was beides gleich wenig wahrscheinlich ist. Die Ausbeuteverbesserung muß vielmehr einer (unbeabsichtigten) Änderung des Bogens zur Last gelegt werden. Welchen Einfluß die Bedingungen üben, unter denen der Bogen brennt, wird sehr schön durch die von Mc. Dougall und Howles mitgeteilten Erfahrungen erläutert, die sie bei einer Verstärkung des Bogens machten.

Sie erhielten nämlich unter gleichen Verhältnissen in der gleichen Zeit aus Luft fast ganz gleiche Mengen Salpetersäure, wenn sie den Bogen einmal mit einem sekundlichen Energie-

Einfluß der Lichtbogenform nach Mc. Dougall und Howles.

¹⁾ Mündliche Mitteilung. Die Arbeit erscheint als Habilitationsschrift, Karlsruhe 1905.

²⁾ Berl. Ber. 36 (1903) 438.

verbrauch von 172 Watt und einmal mit einem solchen von 302 Watt brennen ließen. (Stromstärke ca. 0,18 bzw. ca. 0,34 Amp.) Der ganze Mehrbetrag von 130 Watt wurde also im zweiten Falle nutzlos als Strahlung vergeudet. Nun kommt man mit den feststehenden Bögen von Mc. Dougall und Howles nicht zu sehr kleinem Wattverbrauch bei langem Bogen hinab. Man behält immer kurze dicke Bögen, in denen das Gas zu lange verweilt und nutzlos strahlt. Dagegen läßt sich sehr viel mehr erreichen, wenn man Anordnungen trifft, bei denen der Hochspannungsbogen entzündet, rasch durch ein großes Luftgebiet gedehnt und wenn er dann abreißt, alsbald wieder entzündet wird. Auf diese Weise erhält man lange dünne Bogenfäden, welche jeden Anteil der Luft, welche sie passiert, nur eine äußerst kurze Zeit erhitzen. Die Zeit nutzloser Strahlung und damit die Strahlungsverluste selbst werden kleiner. Zugleich wird die Abkühlungsgeschwindigkeit bei solcher Versuchsausführung eine sehr erhebliche. Diesen Weg haben Bradley und Lovejoy¹⁾ einerseits, Birkeland und Eyde²⁾ anderseits beschritten.

Technische Anordnung von Bradley und Lovejoy.

Bradley und Lovejoy verwenden mechanische, Birkeland und Eyde magnetische Hilfsmittel zur Verwirklichung. Bradley und Lovejoy konstruieren einen Eisenzylinder von 1,54 m Höhe und 1,23 m Durchmesser. Die vertikale Längsachse dieses Zylinders bildet eine Stahlwelle, die durch einen Elektromotor mit 500 Touren pro Minute umgetrieben wird. Die Achse ist mit der positiven Stromleitung verbunden. Auf ihr sitzen vertikal übereinander festgekeilt 23 Messinghülsen, welche mit umlaufen. Jede solche Hülse sendet sechs im Winkel von 60° gegenüberstehende, in derselben Horizontalebene gelegene, dünne, gerade Metallstäbchen aus, die in Platin-Nadeln von etwa 0,1 mm Durchmesser auslaufen. Diesen 23 Stachelkränzen, die übereinander angeordnet waren, entsprechen 6 Reihen von je 23 Gegen Elektroden, welche durch die Wand des Eisenkastens in kurzen Porzellanröhren geführt und sämtlich mit dem negativen Pol der Maschine verbunden sind. Jeder Stachelkranz ist gegen den anderen um einen Winkel von $2,5^\circ$ verschoben. Eine Drehung der Welle um $2,5^\circ$ bewirkt also, daß die Spitzen des nächsten Stachelkranzes in dieselben Vertikalebene treten, in denen zuvor

¹⁾ Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 9 (1903) 382.

²⁾ Angaben siehe Zeitschr. f. angew. Chemie (1905) 18, 217.

die Spitzen des darüber liegenden Kranzes sich befunden haben. Die Gegenelektroden sind kleine Platiniridium-Häkchen. So oft eine Spitze dem Häkchen auf kürzestem Abstand sich nähert, schlägt der Funke über, und der Bogen entzündet sich. Die rasche Achsendrehung dehnt ihn, indem sie die Spitze entfernt, bis er bei etwa 15 cm Länge abreißt. Inzwischen haben sich die Bogen an anderen Kränzen entzündet, die ihrerseits bei der Drehung wieder abreißen. In der Sekunde kommen auf diese Art 6900 Bögen zustande. Die Zahl der gleichzeitig brennenden Bogen beträgt etwa 250—300. Die gesamte in Form von Gleichstrom zugeführte Energie ist 10000 Watt, nämlich 1 Amp. bei 10000 Volt. Auf den Bogen entfallen danach etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. Diese winzige Stromstärke, verbunden mit großer mittlerer Bogenlänge, bedingt, daß der Bogen eine außerordentlich geringe Dicke erhält. Die Luft, welche durch den Apparat geblasen wird, verweilt deshalb im einzelnen Bogen nur eine winzige Zeit, welche zur Erhitzung und Gleichgewichtseinstellung genügt, den Strahlungsverlusten aber viel weniger Gelegenheit bietet, als die Anordnung von Mc. Dougall und Howles. Obwohl nun der Apparat den Gasen den Eintritt in einen zweiten Bogen und die Wiedererhitzung bequem gestattet, fallen doch die Ausbeuten bedeutend günstiger aus als bei den Bögen von Mc. Dougall und Howles, indem mit einer Kilowattstunde 88,3 g Salpetersäure oder 770 kg pro Kilowattjahr erreicht werden.

Noch ein wenig weiter sind Birkeland und Eyde mit einem Apparat gelangt, der gegenüber der Konstruktion von Bradley und Lovejoy erhebliche praktische Vorteile bietet. Sein Prinzip ist durch Fig. 14 dargestellt¹⁾. Ein Wechselstrombogen brennt mit hoher Spannung zwischen Kupferelektroden. Ein starkes Gleichstrommagnetfeld bläst den Bogen unablässig von der Erzeugungsstelle weg, so daß er sich zu einem Halbkreis dehnt und schließlich abreißt. Ein Bogen folgt dem anderen. Dabei wandern diejenigen, die der einen Wechselstromphase angehören, nach oben, die anderen nach unten. Dadurch kommt das Bild zustande, das durch die punktierten Linien angedeutet ist. Die ganze »Bogenscheibe« ist in einem flachen, hochkant

Technische Anordnung von Birkeland und Eyde.

¹⁾ Das Verfahren von Birkeland [und Eyde wird von der Actieselskabet det Norske Kvaestofcompagni in Arundal in Norwegen ausgeübt. Das Verfahren von Bradley und Lovejoy scheint nicht im Betrieb zu sein.

stehenden Kasten untergebracht, durch welchen die Luft hindurchgeführt wird. Die Ausbeute erreicht 900 kg Salpetersäure pro Kilowattjahr und ist gelegentlich auf 950 kg getrieben worden.

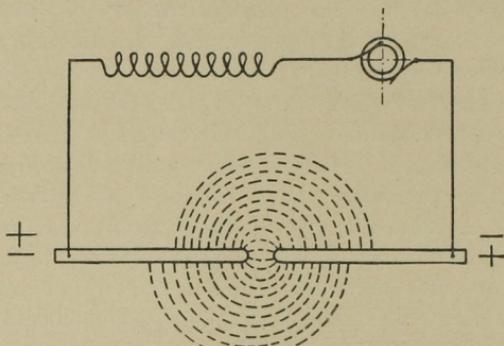


Fig. 14.

Die Form von Birkeland und Eyde, wie diejenige von Bradley und Lovejoy ermöglicht, daß sich ein Luftüberschuß den Gasen beimengt, die den Bogen passiert haben. Die Gase enthalten dann in beiden Fällen nur 2–3% nitrose Dämpfe (vorzugsweise NO_2 , Übergang in N_2O_4 findet bei dem kleinen Partialdruck auch bei niedriger Temperatur nur in mäßigem Umfange statt).

Technisches Ergebnis theoretisch betrachtet.

Vergleicht man die Ausbeute mit der theoretischen Rechnung, so sieht man, daß man viel weiter schwerlich gelangen wird. Sind doch 50% dessen bereits erreicht, was man bei momentaner Abkühlung von 4200°C auf gewöhnliche Temperatur gewinnen könnte. Vorwärmung der Gase, die eine große Ersparnis an elektrischer Energie bedingen könnte, ist sicherlich schwer durchzuführen, ohne daß der ganze Apparat heißer wird und die Abkühlungsgeschwindigkeit abnimmt. Mc. Dougall und Howles haben mit heißer Luft nur schlechtere Ausbeuten erzielt. Das Interesse an größerer Kraftausbeute ist auch angesichts des Erreichten nicht mehr das hauptsächlichliche. 900 kg Salpetersäure entsprechen 200 kg Stickstoff in gebundener Form. Der gebundene Stickstoff hat einen Marktwert von 1 Mk. pro Kilo. Die Kilowattstunde im Jahr ist an günstigen Stellen mit etwa 40 Mk. zu erzeugen. Die bisherige Ausbeute bedeutet also, daß die Kraftkosten $\frac{1}{5}$ vom Marktwerte des Erzeugnisses ausmachen.

Unter diesen Umständen hängt die technische Durchführung der Luftverbrennung an dem Problem, die Überführung des Stickoxydes mit Wasser und Luft in Salpetersäure möglichst einfach und vollkommen zu gestalten. Die elektrische Anordnung kann diesen Teil des Verfahrens erleichtern, indem sie so eingerichtet wird, daß der Gehalt an Stickoxyd im Gase möglichst groß ausfällt. Damit ergibt sich, daß eine weitere Vervollkommnung nach der elektrischen Seite durch gleichzeitige Steigerung der Bogentemperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit unter Vermeidung nachträglicher Verdünnung der Gase mit überschüssiger Luft angestrebt werden kann.

Die Gleichgewichtsrechnungen, welche Nernst an die Bunsenschen Versuche geknüpft hat, stehen nicht ganz vereinzelt da. Rückkehr der Betrachtung zu Explosionsvorgängen.

Ein anderes Beispiel dieser Art haben wir in der Hoitsemaschen Berechnung des Wassergasgleichgewichtes kennen gelernt, ein drittes ist gegeben durch Le Chateliers¹⁾ Betrachtung des Deaconprozesses nach Versuchen von Hautefeuille und Margottet²⁾ über die Verteilung des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff bei der Explosion eines Gemenges der drei Gase. Der Gedanke selbst, aus der Verteilung eines Stoffes beim Explosionsvorgange die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Explosionstemperatur abzuleiten, ist von Horstmann schon vor langer Zeit ausgesprochen worden.

Indessen sind die früheren Rechnungen einerseits an Fällen durchgeführt, bei denen die spez. Wärmen für die Temperaturbestimmung zu unsicher sind, andererseits ist auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Abkühlungsgeschwindigkeit nicht entsprechend Rücksicht genommen, sondern vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht erreicht und bei der Abkühlung nicht verschoben wird.

Wenn man in die Gleichgewichtsverhältnisse bei sehr hohen Temperaturen einen Einblick gewinnen will, so ist offenbar besonders wichtig, daß man für die hohen Temperaturen selbst sichere Werte finden kann. Nun läßt sich ja, wie wir in der V. Vorlesung gesehen haben, die Temperatur und die Lage des Gleichgewichts im Prinzip aus Explosionsdrucken gleichzeitig herleiten. Aber wir haben dort auch die bedeutenden Temperaturmessung in extremen Gebieten.

¹⁾ Compt. Rend. 109, 664.

²⁾ Compt. Rend. 109, 641.

Unsicherheiten kennen gelernt, welche diese von Mallard und Le Chatelier befolgte Methode in sich schließt. Von besonderem Interesse ist deshalb, daß die Temperatur oberhalb der unsern gewöhnlichen Instrumenten zugänglichen Grenze¹⁾ optisch bestimmbar ist.

Ältere Versuche
optischer Tem-
peraturbestim-
mung.

Die Strahlungserscheinungen glühender fester Körper hat schon Ed. Becquerel²⁾ zu Temperaturbestimmungen benutzt. Eine praktische Anwendbarkeit gewann die Methode zuerst durch Le Chatelier³⁾. Es ist ein nahe liegender Gedanke, auf photometrischem Wege die Lichtstärke zu bestimmen, die ein Körper bei verschiedenen relativ niederen und darum anderweitig meßbaren Temperaturen pro Flächeneinheit ausstrahlt, aus den Messungen eine Formel für die Abhängigkeit seiner Flächenhelligkeit von der Temperatur empirisch zu ermitteln und mit Hilfe dieser Formel eine Kurve oder Formel zu konstruieren und ins Gebiet höherer Temperaturen zu extrapolieren. Diese optische Methode hat aber einen größeren Anklang erst gefunden, nachdem durch das Studium der Strahlungserscheinungen die Gesetzmäßigkeiten der Strahlung in den letzten Jahren klarer herausgearbeitet worden sind.

Bolometrische
Erforschung der
Strahlungsgesetze.

Die Strahlungsgesetze sind »bolometrisch« untersucht worden, d. h. mit Apparaten, welche auf sie fallende Strahlen jeder Wellenlänge verschlucken und in Wärme verwandeln, die sich durch Temperaturerhöhung merklich macht. Die Temperaturerhöhung läßt sich sehr genau durch Feststellung der Änderung verfolgen, welche der elektrische Widerstand des strahlungsaufnehmenden Körpers erfährt, wenn man als solchen einen metallischen Leiter, am besten ein dichtes System feiner platinierter Platinstreifen benutzt. Das Bolometer ist als Strahlungsmesser unersetzlich, weil es für lange Wärmewellen wie die kürzesten Lichtwellen empfindlich ist, aber seine Benutzung erfordert eine Sorgfalt und Mühe, die seine Nebenverwendung zur Temperaturmessung bei chemischen Versuchen so gut wie ganz ausschließt. Die bolometrisch gefundenen Ergebnisse haben darum keine praktische Methode bolometrischer Temperatur-

¹⁾ Neuerdings hat W. C. Heraeus ein Thermolement gebaut, das bis gegen 2000° verwendbar ist. Doch ist dieses Werkzeug der Temperaturbestimmung noch nicht durchgebildet.

²⁾ Ed. Becquerel, Ann. Chim. Phys. 86 (1863) 49.

³⁾ Le Chatelier, Comp. Rend. 114 (1892) 214.

messung begründet. Wohl aber hat die optische Temperaturmessung auf der Grundlage der bolometrischen Ergebnisse Bedeutung gewonnen.

Die gesamte Strahlungsmessung fußt auf zwei Überlegungen von Kirchhoff.¹⁾ Die eine derselben findet ihren kürzesten Ausdruck in dem Satze, daß jeder Körper dieselben Strahlen aussendet, die er bei gleicher Temperatur auch absorbiert. Ein Körper, der alle auf ihn fallenden Strahlen bei jeder Temperatur absorbiert, heißt nach Kirchhoff absolut schwarz. Seine Strahlung, die man kurz die »schwarze Strahlung« nennt, ist bei gleicher Temperatur größer als die jedes anderen Körpers und zwar sowohl in Summa als für jede einzelne Wellensorte. Häufig bezeichnet man seine Strahlungsintensität im Vergleich zu der anderer Körper als eins, so daß die Strahlung irgend eines andern Körpers durch den Bruchteil ausgedrückt wird, den sie von der »schwarzen« Strahlung bei gleicher Temperatur ausmacht.²⁾ In diesem Falle ist für jeden Körper das Emissionsvermögen E gleich seinem Absorptionsvermögen A . Bezeichnet man hingegen das Strahlungsvermögen des absolut schwarzen Körpers mit S , so ist

$$\frac{E}{A} = \frac{S}{1} = S.$$

Diese Sätze gelten mit einer überaus wichtigen Einschränkung. Die Strahlung muß eine reine »Temperaturstrahlung« sein, darf also allein durch die Hitze und nicht durch chemische oder elektrische Prozesse hervorgerufen sein. Strahlung aus elektrischen oder chemischen Ursachen nennt man Lumineszenz. Ein lumineszierender Körper kann sehr viel mehr strahlen als der absolut schwarze Körper bei derselben Temperatur. Ein Gas im Geißlerschen Rohr leuchtet beim

Grundlage der Strahlungslehre: Kirchhoffs erste Überlegung.

Temperaturstrahlung und Lumineszenz.

¹⁾ Über die ältere Literatur siehe Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. IV, Strahlung, 3. Kapitel, Leipzig 1899. Eine Übersicht der neueren Ergebnisse, namentlich der eigenen Arbeiten, gibt Lummer, Ziele der Leuchttechnik. München 1903. Hinsichtlich der theoretischen Gesichtspunkte vgl. man Drudes ausgezeichnetes Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900.

²⁾ Die Strahlung des absolut schwarzen Körpers ist vom Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängig und zwar seinem Quadrat proportional. Die Brechungsindizes der Gase sind aber von dem der Luft so wenig verschieden, daß man diese Veränderlichkeit völlig vernachlässigen kann.

Durchgang elektrischer Entladungen durch Lumineszenz; Phosphor leuchtet aus demselben Grunde, wenn er sich oxydiert. Bei höherer Temperatur haben wir die Erscheinung der Lumineszenz beim grünen Innenkegel jeder mit starker Luftzufuhr brennenden Bunsenflamme und allgemeiner bei jeder Gasexplosion vor uns. Jede Gasflamme, in welcher nicht feste Partikeln (Kohle) oder Salzdämpfe glühen, leuchtet, wenn nicht ausschließlich so doch wesentlich durch Lumineszenz. Feste Stoffe zeigen hingegen bei hoher Temperatur relativ selten eine andere als Temperaturstrahlung.

Feste Körper.

Körper, die nicht absolut schwarz sind, lassen Strahlung entweder durch oder reflektieren sie. Kennt man Reflexionsvermögen¹⁾ und Durchlässigkeit²⁾ für eine bestimmte Temperatur, so ist damit das Absorptionsvermögen³⁾ und zugleich das Strahlungsvermögen (bezogen auf das des absolut schwarzen Körpers gleich eins) gegeben. Die Durchlässigkeit ist für viele feste Stoffe, wie man sofort erkennt, Null. Durch ein Stück fester Kohle, massiven Platins oder ähnliche Gebilde geht bei nennenswerter Dicke keinerlei Licht- oder Wärmestrahlung bei irgend einer Temperatur hindurch. Der Unterschied in der Strahlung gegen den absolut schwarzen Körper ist also nur im Reflexionsvermögen begründet.

Flammen.

Flammen, in denen feste Partikeln oder Salzdämpfe glühen, verhalten sich, von Lumineszenzerscheinungen ganz abgesehen, im allgemeinen anders. Eine gewöhnliche Leuchtgasflamme, in der fester Kohlenstoff glüht, ist noch stark durchlässig für Strahlung, wie man schon daran erkennt, daß man durch sie hindurchsehen kann. Je reicher an glühenden Partikeln sie ist, um so mehr nimmt ihre Durchsichtigkeit ab. Sie ist als undurchlässig für Strahlung anzusehen, wenn ein dahinter gestellter Spiegel oder an Stelle dessen eine zweite gleiche Flamme die Strahlung nicht mehr erhöht. Das Reflexionsvermögen solcher Flammen ist hingegen fast immer minimal. Man kann sich davon überzeugen, indem man ein Bündel Sonnen- oder Lichtbogenstrahlen quer hindurchsendet und die zuvor gemessene Strahlung erneut beobachtet. Wächst sie merklich, so reflektiert die Flamme offenbar die darauf fallende

1) d. h. den Bruchteil der Strahlung, der absorbiert wird.

2) d. h. den Bruchteil der Strahlung, der durchgelassen wird.

3) d. h. der Bruchteil der Strahlung, der absorbiert wird.

Strahlung zu einem merklichen Anteile. Wächst sie nicht, so ist kein in Frage kommendes Reflexionsvermögen vorhanden.

Reflexionsvermögen R , Absorptionsvermögen A und Durchlassungsvermögen D für Strahlung ergeben stets die Summe 1

$$A + R + D = 1.$$

Ist der Körper undurchlässig, also D gleich Null, so ist

$$A = 1 - R.$$

Ist das Reflexionsvermögen R des undurchlässigen Körpers zwar nicht Null (Fall des absolut schwarzen Körpers), aber (für alle Wellenlängen) bei allen Glühtemperaturen dasselbe¹⁾, so ist sein Absorptionsvermögen und folglich sein Strahlungsvermögen in festem Verhältnis zu dem des absolut schwarzen Körpers. Ein solcher Körper heisst bolometrisch grau. Ist das Reflexionsvermögen eines Körpers (für verschiedene Wellenlängen bei gleicher Temperatur oder insgesamt) bei wechselnder Temperatur veränderlich, so entfernt sich der Körper je nach der Temperatur mehr oder weniger von der Strahlung des schwarzen Körpers. Er ist dann ein selektiver Strahler und wird gelegentlich im bolometrischen Sinne »farbig« genannt. Die Bezeichnungen »grau« und »farbig« darf man nicht auf das Aussehen beziehen, das der Körper dem Auge darbietet. Ein Körper kann alle möglichen Farben bei gewöhnlicher Temperatur haben und doch dem absolut schwarzen Körper im Strahlungsverhalten bei hoher Temperatur außerordentlich nahe stehen; er kann auch umgekehrt bolometrisch farbig sein und dem Auge bei gewöhnlicher Temperatur völlig weiß erscheinen. Der Grund liegt zum Teil darin, daß die Farbe, die ein Körper bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, mit seiner Glühfarbe nichts Direktes zu tun hat. Aber ein anderer Umstand ist mindestens ebenso wichtig.

Unsere Farbenempfindung gründet sich nur auf die Absorptionerscheinungen in dem engen, unserem Auge sichtbaren Wellenbezirk zwischen 0,4 und 0,8 μ ($\mu = 0,001$ mm), während das Strahlenspektrum, das man mit dem Bolometer untersucht, von den kürzesten Wellen bis zu 19 μ , gelegentlich auch noch

Kleinheit des optisch wirksamen Wellenbezirks.

¹⁾ Dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, daß die Strahlung stets unter demselben Winkel, am einfachsten senkrecht, auf den bestrahlten Körper trifft. Denn das Absorptions- und damit das Strahlungsvermögen ist nur beim absolut schwachen Körper unabhängig von der Richtung der Strahlung.

weiter reicht. Gerade auf die nicht sichtbare Strahlung aber kommt es bolometrisch an, denn im Gebiet der nicht sichtbaren Strahlung ist die Strahlungsenergie bei allen Temperaturen, die wir praktisch realisieren, ganz ungemein viel gröfser als im sichtbaren Bereiche.

Die zweite Überlegung von Kirchhoff.

Die zweite Überlegung von Kirchhoff, auf welcher die Strahlungslehre sich aufbaut, betrifft die Verwirklichung des absolut schwarzen Körpers. Nach Kirchhoff besteht die schwarze Strahlung im Innern jedes völlig geschlossenen Hohlraumes, der allseitig von gleichtemperierten Wänden umgeben ist, die keine Strahlung hindurchlassen. In einem solchen Raum ist jedes Strahlenbündel nach Qualität und Intensität so beschaffen, als ob es von einem vollkommen schwarzen Körper derselben Temperatur herkäme.¹⁾

Die Verwirklichung des absolut schwarzen Körpers.

Von diesem Satze zur Verwirklichung des absolut schwarzen Körpers war ein kleiner Schritt. Doch wurde derselbe erst 40 Jahre nach Kirchhoffs Darlegung durch Wien und Lummer²⁾ getan. Wenn nämlich jedes Strahlenbündel im geschlossenen, undurchlässigen, gleichtemperierten Hohlraum der Strahlung des schwarzen Körpers genau entspricht, so wird die Strahlung, die durch ein kleines Loch aus einem solchen Hohlraume austritt, nicht in mefsbarem Umfange von der schwarzen Strahlung verschieden sein. Will man vollends vorsichtig sein, so kann man die Innenwände des Hohlraumes mit einer Schicht sehr wenig reflektierenden Materials überziehen. Lummer und Pringsheim³⁾ wählten dafür ein Gemenge von Chrom-, Nickel- und Kobaltoxyd. Später hat man an Hand der Versuche von Lummer und Pringsheim erkannt, dafs es auf solche Feinheiten gar nicht ankommt. Die »schwarze Strahlung« wird von jedem Hohlraum mit gleichtemperierten Wänden geliefert, dessen Öffnung nicht gar zu grofs ist.

Versuche von Lummer und Pringsheim.

Als Hohlraum verwendeten Lummer und Pringsheim bei ihrer Untersuchung ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr, das nach vorn offen war und von einem stromdurchflossenen, elektrisch geglühten Platinblech umhüllt war. Die Temperatur

¹⁾ Über den Beweis siehe Pringsheim, Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft 3 (1901) 83.

²⁾ Wien und Lummer, Wied. Ann. 56 (1895) 451.

³⁾ Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft Bd. 1 (1899) 23 und 215.

in diesem Rohre wurde durch ein eingeführtes Thermopaar (Platin-Platinrhodium nach Le Chatelier) gemessen. Damit liefs sich der Zusammenhang von schwarzer Strahlung und Temperatur bis 1500° C verfolgen. Die Beobachtungsergebnisse bestätigten nun auf das schlagendste ein Gesetz, welches Stefan empirisch und danach Boltzmann¹⁾ schärfer aus theoretischen Überlegungen und mit der notwendigen Beschränkung auf den absolut schwarzen Körper abgeleitet hatte. Es besagt, dafs die Gesamtmenge der Strahlung, welche ein absolut schwarzer Körper bei T^0 der absoluten Skala hergibt, der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur proportional ist.²⁾ Nennen wir die Strahlungsintensität E , so ist $E d\lambda$ die gestrahlte Energie für einen Spektralbezirk von unendlich kleiner Breite. (Der Buchstabe λ

¹⁾ Wied. Ann. 22 (1884) 31 und 291.

²⁾ Das Gesetz läfst sich als eine einfache Folge der Beziehung (Seite 22) auffassen, welche lautet

$$U = A - T \frac{dA}{dT}$$

Ableitung des Strahlungsgesetzes.

Die Strahlung übt als fortschreitende Wellenbewegung (wie jede fortschreitende Wasserwelle) auf das betroffene Gebilde einen Druck. Genau wie man nun den Druck, welchen die Gasmoleküle auf die ebene Wand eines umschliessenden Behälters durch ihre in allen Richtungen erfolgenden Stöfse üben, seit Joule (O. E. Meyer, Kin. Theorie der Gase, Breslau 1899, § 10) ersetzt denkt durch dreimal weniger zahlreiche, aber durchweg senkrecht erfolgende Stöfse, genau so kann man den von einer allseitigen Strahlung gegen eine absolut schwarze Fläche geübten Druck hervorgebracht denken durch eine $\frac{1}{3}$ so starke rein vertikale Zustrahlung. Nun ist aber die Besonderheit des absolut schwarzen Körpers, dafs er alle Strahlung, die auf ihn fällt, verschluckt. Damit folgt, dafs $\frac{1}{3}$ von der allseitigen Strahlung, die er aufnimmt, als Druck wirksam und bei Verbindung des absolut schwarzen Körpers mit einer passenden Maschine arbeitsfähig ist. Gleichgewicht unter maximaler Arbeitsleistung wird also am absolut schwarzen Körper bei allseitiger Bestrahlung und konstanter Temperatur bestehen, wenn er bei Aufnahme der Strahlungsenergie E zugleich die Arbeit $\frac{1}{3} E$ mechanisch abgibt. Setzen wir für die Abgabe der Gesamtenergie U demgemäfs $-E$ und für die abgegebene Arbeit A zugleich $\frac{1}{3} E$, so folgt

$$-E = \frac{1}{3} E - T \frac{dE}{dT}$$

oder

$$4 E = T \frac{dE}{dT}$$

Integration liefert das Stefan-Boltzmannsche Gesetz.

bezeichnet dabei die Wellenlänge.) Die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers ist also nach Stefan-Boltzmann:

$$\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} E d\lambda = s \cdot T^4,$$

wo s eine empirisch zu bestimmende Konstante ist. Die ausgezeichnete Bestätigung, die das Gesetz bis 1500° fand, erlaubte Lummer und Pringsheim, nachdem sie s aus diesen Ver-

suchen gewonnen hatten, die Temperatur aus der bolometrisch gemessenen Strahlung eines absolut schwarzen Körpers zu bestimmen, den sie bis 2000°C erhitzen. Er bestand aus einem Kohlenrohr mit verdickten Enden, an welche Stromzuführungen angeschlossen waren.

Den Zusammenhang von Strahlungsenergie und Temperatur bei verschiedenen Temperaturen des absolut schwarzen Körpers stellt Fig. 15 dar.

Die Wellenlängen in μ (Tausendstel-Millimeter) sind auf der Abszissenachse, die Strahlungsintensität in willkürlichem Maß auf der Ordinatenachse aufgetragen. Es ist be-

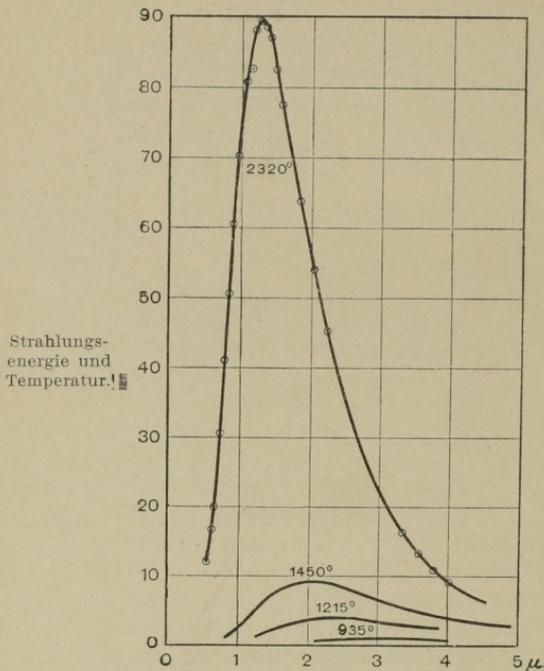


Fig. 15.

merkenswert, wie klein noch bei der höchsten der eingetragenen (absoluten) Temperaturen der sichtbare Anteil der Gesamtstrahlung zwischen $0,8$ und $0,4 \mu$ ist.

Die einzelnen auf der höchsten Strahlungskurve erkennbaren Beobachtungen sind durch Messung der spektral zerlegten Strahlung mit dem Bolometer gewonnen. Die Zerlegung geschieht am besten mit einem Sylvinprisma, das noch für sehr lange Wellen (19μ) durchlässig ist. (Flussplatt ist bis 12μ durchlässig.)

Diese Messungen der Strahlungsenergie für die einzelnen Wellenlängen besitzen unabhängig von der Bedeutung, die sie für die Festlegung der Kurve der Gesamtenergie haben, noch eine selbständige besondere Wichtigkeit. Sie erlauben nämlich, für verschiedene Temperaturen durchgeführt, bei jeder die Wellenlänge herauszufinden, bei welcher die Strahlung ein Maximum ist. Diese Wellenlänge aber ist mit der Temperatur durch zwei Überlegungen von Wien verknüpft, die man als den Wienschen »Verschiebungssatz« zu bezeichnen pflegt. Danach ist für den absolut schwarzen Körper einmal

$$\lambda_m \cdot T = \text{const}' ,$$

andererseits

$$E_m = \text{const}'' T^5$$

Die Strahlungsintensität E_m für diejenige Wellenlänge λ_m , bei welcher die Strahlung am stärksten ist, geht also der fünften Potenz der Temperatur beim absolut schwarzen Körper parallel, während diese Wellenlänge selbst durch den Quotienten const'/T gegeben ist. Den Wert der Konstante const' haben Lummer und Pringsheim zu 2940 bestimmt. Wir entnehmen aus dieser für mannigfache Überlegungen wertvollen Zahl z. B., daß das Maximum der Strahlungsenergie, also der Gipfel der bolometrischen Strahlungskurve, in das dem Auge sichtbare Gebiet von 0,8 bis 0,4 μ in dem Temperaturbezirk von 3700° bis 7400° absolut fällt.

Diese für den absolut schwarzen Körper gültigen Beziehungen haben nun eine wertvolle Ergänzung durch die Untersuchung des Verhaltens gefunden, welches das sehr stark reflektierende, dem schwarzen Körper also relativ sehr fernstehende blanke Platin als Strahler zeigt. Ohne diese Untersuchung wären die Gesetze der schwarzen Strahlung Grenzgesetze, von denen die Strahlung freiglühender fester Stoffe sehr weit abweichen könnte. Die Untersuchung des blanken Platins liefert hingegen die Kenntnis des Verhaltens eines undurchlässigen festen Stoffes, der durch sein hohes Reflexionsvermögen den Charakter eines Minimalstrahlers besitzt. Wir entnehmen daraus die Grenzen, zwischen denen das Strahlungsverhalten schwächer reflektierender und dabei undurchlässiger Stoffe, wie Kohle, Eisenoxyd etc., eingeschlossen sein muß, wenn nicht Lumineszenzerscheinungen hinzutreten oder, wider unser Erwarten, das Reflexionsvermögen (von Kohle, Eisenoxyd etc.) bei hoher Temperatur über das des blanken Platins hinausgehen sollte. Es ist von besonderem

Maximalstrahlung und Verschiebungssatz von Wien.

Blankes Platin als Minimalstrahler.

Interesse, daß die Strahlung des blanken Platins derjenigen des absolut schwarzen Körpers noch relativ nahe steht. Die Form, welche die Kurven der Strahlungsenergie besitzen, ist ganz die nämliche. Nur folgt die Gesamtenergie der Strahlung nicht der vierten, sondern der fünften Potenz der absoluten Temperatur. Die Verschiebung der Maximalstrahlung genügt der Formel

$$\lambda_m T = 2630,$$

die sich von der für den schwarzen Körper gültigen Beziehung nur durch den etwas kleineren Wert der Konstante unterscheidet. Die geringe Veränderung, welche die Vertauschung des absolut schwarzen Körpers gegen das blanke Platin bedingt, ist für die Temperaturbestimmung aus Strahlungserscheinungen von hohem Werte. Sie allein gibt uns die Möglichkeit, ohne wesentlichen Fehler die Methoden, die im Prinzip nur für den absolut schwarzen Körper zulässig sind, auf feste, undurchlässige Stoffe von merklichem Reflexionsvermögen, wie z. B. den Kohlefaden einer Glühlampe oder einen glühenden anderen Leiter, näherungsweise anzuwenden.¹⁾

Optische Temperaturbestimmung auf Grund der Strahlungsgesetze.

Bleiben wir zunächst bei der schwarzen Strahlung, so bietet sich auf Basis der Strahlungsgesetze ein optischer Weg zur Temperaturbestimmung des schwarzen Körpers, wenn wir entweder für die Strahlungsintensität einer einzelnen Wellenlänge im sichtbaren Gebiet oder für die gesamte sichtbare Strahlung den Zusammenhang mit der Temperatur feststellen können. An Stelle des Bolometers wird dann als Meßinstrument das handliche Photometer verwendbar und die von der Flächeneinheit (1 qmm) des schwarzen Körpers ausgestrahlte Helligkeit (sog. Flächenhelligkeit) liefert — entweder direkt oder nach spektraler Zerlegung und Aussonderung einer Wellenlänge beobachtet — direkt die Temperatur des Körpers.

Wien-Plancksche Formel.

Für die Intensität einer beliebigen einzelnen Wellenlänge hat Wien einen Ausdruck entwickelt, den Planck²⁾ auf Grund der Erfahrungsergebnisse verbessert hat. Er lautet danach

$$E = \frac{a \lambda^{-5}}{e^{\frac{b}{\lambda T}} - 1}$$

¹⁾ Man vergleiche die Diskussion auf der Naturforscherversammlung in Hamburg. Physik. Zeitschr. 3 (1901—1902) 97.

²⁾ Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft 2 (1900) 202.

Man kann diese Formel, in der a und b zwei empirisch zu bestimmende Konstanten sind leicht, umformen in

$$E = a\lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{b}{\lambda T}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{b}{\lambda T}}} \right).$$

Für kleine Wellenlängen wird der eingeklammerte Bruch für alle uns erreichbaren Temperaturen, wie sich am Beobachtungsmaterial ergibt, stets sehr nahezu eins. Die Klammer kann also weggelassen werden. Nimmt man die Logarithmen, so folgt:

$$\ln E = \ln a - 5 \ln \lambda - \frac{b}{\lambda T}.$$

Beobachtet man die Intensität der Strahlung für denselben Körper und dieselbe Wellenlänge zweimal, einmal bei T , und einmal bei T'' , so folgt

$$\ln \frac{E'}{E''} = \frac{b}{\lambda} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right).$$

Die Konstante b ist aus den Untersuchungen von Lummer und Pringsheim über das Strahlungsverhalten des schwarzen Körpers mit Hilfe der Wien-Planckschen Formel berechenbar. Sie liegt in der Nähe von 14 600.

Diese theoretische Ableitung bildet die Grundlage eines ebenso handlichen wie wertvollen optischen Temperaturmessers, den Wanner¹⁾ angegeben hat. Wanner beobachtet gleichzeitig die Flächenhelligkeit eines schwarzen Körpers und die einer Mattscheibe, die durch eine Glühlampe erhellt ist. Die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gehören beiden Strahlungsquellen gesondert zu. Im Instrument wird durch eine gradsichtige Prismenanordnung das Licht spektral zerlegt und durch Blenden die Wellenlänge $0,6563 \mu$ (nebst den unmittelbar benachbarten Wellenlängen) herausgeschnitten. Im Lichtweg von der Mattscheibe zum Auge sind zwei Nicolsche Prismen angeordnet, die stärker oder schwächer gekreuzt werden können und damit eine größere oder geringere Schwächung der Flächenhelligkeit der Mattscheibe bewirken. Die Ablesung der Winkeldrehung des analysierenden Nicolschen Prismas erlaubt diese Lichtschwächung ohne weiteres quantitativ zu bestimmen. Stellt man bei gleicher Leuchtkraft der Glühlampe auf einen absolut schwarzen Körper

Wanners
Spektrophoto-
meter.

¹⁾ Physik. Zeitschr. 3 (1901) 112.

einmal bei T' , das andere Mal bei T'' ein und dreht den beweglichen Nicol beidemale so, daß Helligkeitsgleiche eintritt, so hat man in dem Verhältnis der beiden Einstellungen zugleich das der Strahlungsintensitäten des absolut schwarzen Körpers (für die Wellenlänge $0,6563 \mu$ und dieselbe Strahlungsfläche). Kennt man die Temperatur des absolut schwarzen Körpers in einen Falle, so kann man sie mit Hilfe der zuvor gegebenen Formel für den anderen Fall sofort berechnen. Um von der Helligkeitsänderung der Glühlampe bei längerer Benutzung unabhängig zu werden, wählt man zur Einstellung die Temperatur des schwarzen Körpers T' so, daß seine Intensität für die Wellenlänge $\lambda = 0,6563$ gerade derjenigen gleich ist, welche die »Hefnerlampe« besitzt. Die v. Hefnersche Amylazetatlampe wird technisch allgemein als Einheit der Lichtstärke benutzt. Sie ist bequem reproduzierbar und entspricht in ihrer Strahlung einem (für jedes Exemplar des Instrumentes durch eine einmalige Bestimmung leicht fixierbaren) bestimmten Werte der Temperatur des absolut schwarzen Körpers.

Das Instrument mißt von etwa 900° aufwärts bis zu 2000° C. Höher kann man nicht gut mit der Glühlampe kommen, ohne daß deren Faden stark verstaubt und das Glas der Lampe trübe wird. Doch hindert nichts, eine andere Strahlungsquelle von höherer Temperatur statt der Glühlampe zu benutzen.

Anwendung des
Wannerschen
Instrumentes.

Das Innere von technischen Schmelzöfen und von glühenden Röhren sendet so nahe die schwarze Strahlung aus, daß man das Wannersche Instrument zur Messung der Temperatur von solchen Hohlräumen ohne jedes Bedenken benutzen kann. Aber auch frei glühende, zusammenhängende, feste Flächen werden in ihrer Temperatur mit seiner Hilfe ohne erheblichen Fehler erkannt, wenn sie aus Stoffen bestehen, die zwischen das blanke Platin und den absolut schwarzen Körper fallen. Lummer und Pringsheim haben mit einem anderen Photometer aber nach derselben Methode blankes Platin und den absolut schwarzen Körper bei 1100° abs. und bei 1880° abs. verglichen und die Abweichung bei dem tieferen Wert zu 40° , bei dem höheren zu etwas über 100° C gefunden. Für schlechtere Reflektoren als Platin, z. B. für den Kohlenfaden einer Glühlampe werden die Fehler noch kleiner sein. Ein besonderer Vorteil des Instrumentes besteht darin, daß es an die Genauigkeit sehr geringe Anforderungen stellt, mit der man die Gesichtsfeldhälften photometrisch gleich einstellt. Der Zuwachs der Strahlungsintensität

mit der Temperatur ist so außerordentlich groß, daß ein Einstellungsfehler von 10⁰/₁₀ bei der Temperatur des schmelzenden Platins nur 10⁰ C ausmacht.

Statt die Flächenhelligkeit für eine einzige Wellensorte zu bestimmen, kann man schliesslich die Gesamthelligkeit für alle sichtbaren Wellensorten mit dem gewöhnlichen Photometer bestimmen. Der Ausdruck von Wanner gilt für jede einzelne Wellensorte im sichtbaren Gebiet. Ich glaube, daß die einfachste Erweiterung desselben durch die meines Wissens anderweitig noch nicht vorgebrachte Überlegung gegeben ist, daß man das ganze sichtbare Wellengebiet von 0,4 bis 0,8 μ , welches ja im Vergleich zu dem ganzen bolometrisch wirksamen Bezirk der Wellenlängen recht schmal ist, einfach als eine Unschärfe oder Verbreiterung einer mittleren Wellenlänge betrachtet, für die wir zunächst 0,6 μ setzen. Man erhält dann für die ohne spektrale Zerlegung photometrisch meßbare Flächenhelligkeit des schwarzen Körpers H , und $H_{,,}$ bei den Temperaturen T , und $T_{,,}$,

Messung der Gesamthelligkeit.

$$\ln \frac{H}{H_{,,}} = \frac{b}{0,6} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right) = \text{const} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right).$$

Für den Faktor $\frac{b}{0,6}$ findet man, wenn man für b (mit Wanner) den (etwas unsicheren) Wert 14500 nimmt, den Wert 24170. Bezeichnen wir diejenige Temperatur, bei der die Flächenhelligkeit des absolut schwarzen Körpers (pro 1 qmm) gleich der Lichteinheit (1 Hefnerkerze) ist mit $T_{H=1}$ so geht der Ausdruck über in

$$\ln H = \text{const} \left(\frac{1}{T_{H=1}} - \frac{1}{T'} \right)$$

oder, wenn wir in die Konstante mit $T_{H=1}$ dividieren, und diesen Quotienten α nennen:

$$\ln H = \alpha \left(1 - \frac{T_{H=1}}{T'} \right).$$

Diesen Ausdruck hat Rasch¹⁾ auf Grund anderer wohl minder einfacher Überlegungen gewonnen und an Zahlen geprüft, welche Lummer und Pringsheim einerseits und Nernst²⁾ andererseits aus photometrischen Messungen der Gesamthelligkeit gewonnen haben. Rasch setzt $\alpha = 12,943$ und $T_{H=1} = 2068,4$ abs. d. i. 1795⁰ C.

Gesamthelligkeit und Temperatur.

¹⁾ Drudes Ann. 14 (1904).

²⁾ Physik. Zeitschr. 4 (1903) 733.

Damit ergeben sich die berechneten Flächenhelligkeiten der folgenden Tabelle:

	°C	Helligkeit in HK pro qmm	
		beobachtet	berechnet
1)	1175	0,0042	0,0039
2)	1325	0,0220	0,0222
3)	1435	0,0635	0,0653
4)	1690	0,50	0,500
5)	1690	(0,47)	0,500
6)	1780	0,91	0,909

Der Wert 5 ist von Nernst anscheinend durch Extrapolation bestimmt. Die Temperatur 1780° C stellt den Platinschmelzpunkt nach Holborn und Wien dar. Rechnet man rückwärts aus a den Wert der Strahlungskonstante b mit Hilfe der Beziehung

$$a \cdot \lambda \cdot T_{(H-1)} = b,$$

indem man λ zu 0,6 setzt, so folgt:

$$b = 16062$$

während wir

$$b = 14500 \text{ (nach Lummer und Pringsheim 14600)}$$

erwarten müssen. Der Unterschied ist nicht erheblich und läßt sich darauf zurückführen, daß aus physiologischen, in der ungleichen Intensitätsempfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Lichtfarben gelegenen Gründen für die mittlere Wellenlänge (als deren Verbreiterung das Gesamtspektrum von 0,4 bis 0,8 μ aufgefaßt ist) eine etwas kürzere Wellensorte, nämlich 0,55 μ , einzusetzen ist.

Versuche von
Lummer und
Kurlbaum.

Die Beziehung läßt sich ferner an Angaben von Lummer und Kurlbaum¹⁾ über die Gesamtstrahlung des blanken Platins prüfen. Lummer und Kurlbaum haben dafür die Formel

$$\frac{H'}{H''} = \left(\frac{T'}{T''} \right)^x$$

angegeben, wo x mit der Temperatur variiert. Nehmen wir die Logarithmen, so folgt

$$\ln \frac{H'}{H''} = x \ln \frac{T'}{T''}$$

Beachten wir, daß T' und T'' nahe benachbart sein müssen, wenn x in diesem Ausdruck als ein fester Wert einsetzbar sein

¹⁾ Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft 2 (1900) 91.

soll, und bezeichnen wir den Unterschied von T' und T'' durch ΔT , so folgt:

$$\ln \frac{T'}{T''} = \ln \frac{T'' + \Delta T}{T''} = \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T''} \right).$$

Nach den Regeln über das Rechnen mit kleinen Größen ist aber

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T''} \right) = \frac{\Delta T}{T''} = \frac{T' - T''}{T''}.$$

Somit geht die Lummer-Kurlbaumsche Formel über in

$$\ln \frac{H''}{H'} = x \cdot \frac{T' - T''}{T''}.$$

Dieser Ausdruck aber wird mit dem früheren identisch, wenn wir x gleich konst./ T_1 setzen, denn wir erhalten dann

$$\ln \frac{H''}{H'} = \text{konst.} \cdot \frac{T' - T''}{T'' \cdot T_1} = \text{konst.} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Lummer und Kurlbaum haben eine Tabelle der Werte von x für verschiedene Temperaturen des blanken Platins gegeben, die im folgenden angeführt ist. Zugefügt sind die Produkte $x \cdot T$, welche die Konstante des eben gewonnenen Ausdruckes darstellen müssen, wenn derselbe richtig abgeleitet ist.

Absol. Temperatur T	900	1000	1100	1200	1400	1600	1900
Exponent x	30	25	21	19	18	15	14
Produkt $x T$	27000	25000	23100	22800	25200	24000	26600

Die Produkte $x T$ sind in der Tat, wie man sieht, nahezu konstant. Die Werte liegen um den Mittelwert 24920, wie Rasch hervorhebt, herum. Für die Konstante b folgt damit bei Zugrundelegung der Wellenlänge $0,55 \mu$ der Wert 13 706.

Dafs die Konstante b für das blanke Platin den Wert 13 706 und für den schwarzen Körper den Wert 14 500 zeigt, entspricht ziemlich genau dem für diese beiden Grenzfälle von Lummer und Pringsheim ermittelten Unterschiede

$$\lambda_m T = 2940 \text{ (schwarzer Körper)}$$

$$\lambda_m T = 2630 \text{ (Platin, blank).}$$

Die Berechnung der absoluten Temperatur aus der Flächenhelligkeit fester, glühender Stoffe nach der Formel

$$\ln H = 12,943 \left(1 - \frac{2068,4}{T'} \right)$$

erscheint danach bis zu recht hohen Temperaturen berechtigt, insbesondere dann, wenn die Strahlung aus einem Rohr oder

Beispiel der Anwendung der optischen Temperaturbestimmung.

Hohlraum kommt. Nernst hat sich für Berechnung des Iridiumschmelzpunktes aus der bei dieser Temperatur in einem Hohlraum beobachteten Gesamtstrahlung pro 1 qmm, die er zu $12,1 \pm 0,6$ HK fand, der Annahme bedient, daß x in der Formel von Lummer-Kurlbaum bei hoher Weißglut konstant gleich 14 zu setzen oder allenfalls vom Platinschmelzpunkt aufwärts gleich 13 zu nehmen ist. Damit ergäbe sich der Iridiumschmelzpunkt zu 2203° bzw. 2338° C. Mit Hilfe der eben erläuterten Formel hingegen findet ihn Rasch aus Nernsts Beobachtung zu 2285° (bzw. mit einem etwas größeren Wert für α [13,02] zu 2287° C). Heraeus hat den Iridiumschmelzpunkt wohl entschieden zu hoch mit 2400° C angegeben.

Betrachtung der Verhältnisse bei chemischen Gleichgewichtsbestimmungen.

Wenn uns die optische Temperaturbestimmung fester Stoffe und insbesondere der Innenräume von Röhren danach mit erheblicher Genauigkeit möglich ist, so bleibt weiter zu fragen, welchen besonderen Nutzen wir von ihr für Gleichgewichtsbeobachtungen bei hoher Temperatur ziehen können. Hier fällt ins Gewicht, daß wir an undurchlässigen Gefäßsubstanzen sehr arm sind, die über 1500° standhalten. Kohlegefäße sind nicht dicht zu machen und Metallgefäße, unter denen solche aus Iridium am wichtigsten sind, können darum nur mit Einschränkung verwendbar werden, weil sie bei intensiver Weißglut weder die chemische Widerstandsfähigkeit, noch die sichere Undurchlässigkeit für Gase bewahren, die ihnen in der Kälte eigentümlich ist.

Unbeschränkt zugänglich sind uns hingegen die offenen Flammen, und darum ist deren Temperaturmessung auf optischem Wege für uns besonders interessant.

Messung an leuchtenden Flammen.

Hier sind nun freilich die experimentellen Ergebnisse noch etwas unvollkommen. Zunächst hat für die Kohlenstoffflammen (Leuchtgasflamme, Kerzenflamme, Azetylenbrenner gewöhnlicher Art etc.) Kurlbaum¹⁾ eine Methode der Temperaturbestimmung angegeben, die sehr übersichtlich ist. Er benutzt das von ihm und Holborn konstruierte Spektrophotometer, dessen Prinzip darin besteht, daß durch ein rotes Glas ein Glühlampenfaden und ein durch eine Linse in der Ebene des Glühlampenfaden entworfenen Bild einer strahlenden Fläche zugleich betrachtet werden. Ist die Rotstrahlung des Glühlampenfadens und der Fläche gleich stark, so hebt sich der Faden weder hell noch

¹⁾ Physik. Zeitschr. 3 (1901—1902) 187, 332.

dunkel von der leuchtenden Fläche ab. Kurlbaum stellt nun zunächst die Glühlampe bei verschiedener Temperatur auf den absolut schwarzen Körper ein. Sobald der Faden der Glühlampe verschwindet, führt er jedesmal eine Kerzenflamme vor die Öffnung des absolut schwarzen Körpers. Ist die Strahlung der Kerze (in dem beobachteten Bezirk der Rotstrahlung) kleiner als diejenige des absolut schwarzen Körpers, so wirft die Kerze Schatten, das Bildfeld wird dunkler, und der Kohlefaden erscheint bei ihrer Zwischenschiebung hell auf dunklem Grunde. Ist die Strahlung der Kerze aber größer, so vermehrt sie die Helligkeit im Bildfeld, in welchem der Kohlefaden nun dunkel sich abhebt. Die Temperatur des absolut schwarzen Körpers, bei welcher die Einschiebung der Kerze nichts ändert, stellt zugleich die Kerzentemperatur dar, wenn das Reflexionsvermögen der Kerze Null und ihr Absorptionsvermögen dem des schwarzen Körpers gleich, also eins ist. Die Bedingung, unter welcher die Temperaturbestimmung aus der photometrischen Beobachtung des untersuchten Wellenbezirks sich richtig ergibt, läßt sich leicht schärfer formulieren, wenn man sich der beiden Sätze erinnert (s. S. 261 u. 263):

$$A + R + D = 1 \quad a)$$

und

$$E : A = S_2 : 1 \text{ oder } E = A S_2 \quad b)$$

Hier bezeichnet E das Strahlungsvermögen der Flamme bei der Flammentemperatur für den untersuchten Wellenbezirk, A das Absorptionsvermögen der Flamme bei der Flammentemperatur für diesen Wellenbezirk, S_2 das Strahlungsvermögen und 1 das Absorptionsvermögen des absolut schwarzen Körpers bei derselben Temperatur für dieselben Wellen. Nehmen wir nämlich an, daß bei irgend einem (von der Flammentemperatur möglicherweise abweichenden) Hitzegrad des absolut schwarzen Körpers die Einschiebung der Kerze in den Strahlengang im Bildfelde nichts ändert, so gilt

$$E + D S_2 = S_2 \quad c)$$

Hier hat E dieselbe Bedeutung wie zuvor. D ist das Durchlassungsvermögen der Flamme für die untersuchte Wellensorte im Rot und S_2 das Strahlungsvermögen des absolut schwarzen Körpers für diese Wellensorte bei der Temperatur, bei welcher die Einschiebung der Kerze die Helligkeitsgleichheit im Gesichtsfelde nicht stört. Diese Formel ergibt sich aus der einfachen Überlegung, daß bei Einschiebung der Kerze deren Strahlungs-

vermögen E samt der durchgelassenen Strahlung DS , bei Wegnahme der Kerze aber die ungehinderte Strahlung S , des absolut schwarzen Körpers wirkt. Daraus folgt aber weiter mit Hilfe von b):

$$AS_2 + DS = S,$$

oder mit Hilfe von a):

$$S_2 = S, \frac{1-D}{A} = S, \frac{A+R}{A} = S, \left(1 + \frac{R}{A}\right).$$

Indem wir die Strahlung des schwarzen Körpers S , die tatsächlich bei der Einstellungstemperatur herrscht, für die Strahlung S_2 desselben ansehen, die er bei der Flammentemperatur aussenden würde, machen wir einen Fehler, der allein vom Verhältnis des Reflexionsvermögens der Flamme zu ihrem Absorptionsvermögen

$$\frac{R}{A}$$

abhängt und so gut wie Null wird, wenn dieses Verhältnis sehr klein wird. Die Methode wird also auch dann noch richtige Ergebnisse liefern, wenn das Absorptionsvermögen erheblich hinter dem des absolut schwarzen Körpers zurückbleibt, vorausgesetzt nur, daß das Reflexionsvermögen gering genug ist.

Unsicherheit
der Temperatur-
messung an der
leuchtenden
Flamme.

Lummer und Pringsheim¹⁾ haben gegen Kurlbaums Beobachtungen, welche in der beschriebenen Art angestellt zum Wert 1431°C für die Kerzenflamme führen, eingewandt, daß

$\frac{R}{A}$ einen erheblichen Wert hat. Sie haben D zu 0,8 bestimmt und vermutet, daß R 0,05 bis 0,1 beträgt. Damit ergibt sich allerdings für $\frac{R}{A}$ ein von Null (Fall des absolut schwarzen Körpers)

merklich verschiedener Wert und für die Kerzenflamme eine höhere Temperatur als 1431° . Dagegen führt Kurlbaum (l. c.) Bestimmungen von R ins Feld, nach denen R nur etwa 0,01 beträgt.

Damit wird der Quotient $\frac{R}{A}$ so klein, daß man ihn vernachlässigen kann und 1431° erscheint als richtige Temperatur. Aber nun wendet sich Stewart²⁾ gegen die Messung von Lummer und Pringsheim und findet, daß man D bei der Kerzenflamme zu 0,96 setzen müsse, wenn R von Kurlbaum richtig bestimmt ist. Damit wird dann $\frac{R}{A}$ wieder recht merklich groß und die

¹⁾ Physik. Zeitschr. 3 (1901—1902) 233.

²⁾ Physik. Zeitschr. 4 (1902) 1.

Temperaturbestimmung mit 1431° nennenswert zu niedrig. Spektro-
bolometrische Verfahren haben, wie man aus dem Vergleich der
Resultate von Lummer und Pringsheim und Stewart er-
kennt, keine sichereren, sondern noch schwankendere Werte
geliefert.

Allgemein ist, wie schon früher erwähnt, das Reflexions-
vermögen der Flammen immer klein. Der Fehler der Bestim-
mung nach Kurlbaum hängt also von der Strahlendurchlässig-
keit ab und wächst mit ihr. Je dicker und undurchsichtiger
von in ihr schwebendem Kohlenstoff die Flamme ist, um so
richtiger wird das Messergebnis, weil der Wert $\frac{R}{A}$ um so kleiner
wird. Andererseits bedingt ein gegebener Wert von $\frac{R}{A}$ einen um
so kleineren Fehler in der Temperaturbestimmung, je höher die
Temperatur ist. Denn bei dem riesigen Anwachsen der Strah-
lung mit der Temperatur bedeutet eine Vernachlässigung von
 $\frac{R}{A}$, die einen Fehler von 100% in der Bestimmung der Strahlungs-
intensität mit sich bringt, schon bei 1430° nur einen Temperatur-
fehler von 120° C.

Bei den nicht leuchtenden Flammen ist die optische Tem-
peraturmessung nur möglich, wenn man die Flamme färbt. Da-
zu verwendet Fery¹⁾ Salzdämpfe, vorzugsweise Kochsalzdampf.
Er nimmt an, daß die Natriumlinie dann rein durch Temperatur-
strahlung leuchtet²⁾; ferner, daß alle Lumineszenzstrahlung der
Flamme für die Wellenlänge dieser Linie Null ist, schließ-
lich, daß die Durchlässigkeit der gefärbten Flamme (für die unter-
suchte Wellenlänge) klein und der Quotient $\frac{R}{A}$ folglich nahezu
Null ist. Daß das Reflexionsvermögen sehr gering ist, vermag
er, wie nicht anders zu erwarten, experimentell zu bestätigen.
Trifft alles dies zu, so ist die optische Temperaturbestimmung
der mit Kochsalz gefärbten (nicht leuchtenden) Flamme ohne

Messung nicht
leuchtender
Flammen.

¹⁾ Comp. Rend. 137 (1903) 909.

²⁾ Diese Annahme stellt im vollen Widerspruch mit Pringsheims
Auffassung, nach welcher die Dämpfe der Metalle in der Flamme
durch Lumineszenz leuchten. Man vergleiche die mit Nachweisen der
Literatur versehene Darstellung in den Rapports présentés au congrès
international de Physique Paris 1900 Bd. 2 S. 100 und Kayser
Handb. der Spektroskopie Bd. 2.

weiteres mit dem Spektrophotometer möglich. Fery führt sie in der Art aus, daß er das Spektrum einer Glühlampe betrachtet, die er als schwarzen Körper ansieht, und in den Strahlengang die mit Kochsalz gefärbte Flamme einführt. Solange die Stromstärke der Glühlampe unter einem gewissen Wert ist, erscheint die Natriumlinie der Flamme hell. Bei Steigerung der Stärke der Glühlampenstrahlung wird ein Punkt erreicht, wo die Natriumlinie aus hell in dunkel umschlägt. Diese Umkehr der Spektrallinie ist altbekannt. Kirchhoff hat noch vor der Ableitung seines Strahlungsgesetzes erkannt, daß farbige Flammen, die für sich allein helle Spektrallinien liefern, dann (an derselben Stelle des Spektrums) dunkle Linien entstehen lassen, wenn das Licht einer Lichtquelle durch sie hindurchfällt, welches Strahlen derselben Wellenlängen, aber von größerer Intensität aussendet. Kirchhoffs Erklärung der Fraunhoferschen Linien beruht auf demselben Versuch. Neu tritt hier nur die quantitative Beziehung zwischen Flammentemperatur und der Temperatur der anderen Lichtquelle (Glühlampenfaden) hinzu, deren Auswertung durch die Erforschung des Zusammenhangs von Strahlung und Temperatur bei festen, glühenden Stoffen erst möglich, wenn auch keineswegs sicher geworden ist. Methodisch ist Ferys Verfahren dem Kurlbaumschen ganz gleich, insofern auch letzteres im Prinzip auf der Umkehrung der Spektrallinien beruht. Praktisch ist der Ersatz des absolut schwarzen Körpers durch die Glühlampe für die Genauigkeit ein Nachteil. Wird die Glühlampenstrahlung als Temperaturfunktion mit Hilfe des schwarzen Körpers bestimmt, so ist ihre Benutzung natürlich ganz einwandfrei. Das Ergebnis, welches Fery für die Bunsenflamme erhält, ist sehr gut. Er findet:

Volle Luftzufuhr	Halbe Luftzufuhr	Ohne Luftzufuhr
1871°	1812°	1712° C

Für einige andere Flammen erscheinen die von ihm beobachteten Werte minder wahrscheinlich.

Bei der augenblicklichen Lage der Sache wird man für die Temperaturbestimmung entleuchteter Flammen sicherlich die thermoelektrische Bestimmung der Flammentemperatur vorziehen, wo sie möglich ist.¹⁾ Diese Bestimmungsweise erfordert bestimmte

Thermo-
elektrische
Temperatur-
messung in
Flammen.

¹⁾ Bezüglich der Bestimmung hoher Temperaturen auf anderen Wegen (mit dem Luftthermometer, dem Kalorimeter, dem elektrischen Widerstandsthermometer, dem Schrumpfungspyrometer und den Seeger-

und wichtige Vorsichtsmafsregeln, wenn man nicht sehr irrige Werte finden will. Ein Beispiel der in solchem Falle möglichen Irrtümer bieten Baikoffs Versuche über die Temperatur der Bunsenflamme.¹⁾ Baikoff beobachtet in der Vertikalachse der Flamme eines entleuchteten Bunsenbrenners von der Spitze des Innenkegels aufwärts, indem er die Lötstelle eines Thermoelements dort einführt. Danach schiebt er über die Lötstelle eine Hülse aus Quarz und macht eine zweite Serie von Bestimmungen. Drittens beobachtet er mit einem blanken Platinüberzuge über dem Quarzröhrchen. Er findet im ersten Falle Temperaturen zwischen 1350° und 1391°, im zweiten Falle solche zwischen 1110° und 1133°, im dritten dazwischenliegende, den Beobachtungen mit ungeschütztem Element mehr als jenen mit Quarzhülle sich nähernde Werte. Die Temperaturangabe des von Quarz umgebenden Thermoelements ist also am niedrigsten. Baikoff sieht sie für die Flammentemperatur an und glaubt die höheren Temperaturen durch katalytische Wirkungen des Platins bedingt.

Die naheliegende Erklärung, dafs ungleiche Strahlung die ungleichen Werte bedingt, glaubt er durch den Nachweis zu widerlegen, dafs die Erscheinung nicht geändert wird, wenn die Flamme mit einem »heilsen« Schornstein umgeben wird. Man erkennt sofort, dafs bei dem riesigen Anwachsen der Strahlungsintensität mit der Temperatur ein allenfalls auf beginnende Rotglut erhitzter Schornstein für die Strahlungsverhältnisse von Stoffen, die in der 1500°—1800° heilsen Flamme sich befinden, noch sehr wenig ausmacht. Ich habe mich noch zum Überflufs überzeugt, dafs es genügt, statt eines blanken Platinüberzuges Platin

kegeln) sei auf die ausgezeichnete Schrift von Le Chatelier und Boudouard (*Températures élevées*, Paris 1900) wiederholt verwiesen. Ich entnehme derselben hier nur die Angabe einiger oft benutzten Temperaturfixpunkte

	Siedepunkt		Schmelzpunkt
Wasser	100	Silber	962
Naphtalin	218	Gold	1065
Schwefel	445*)	Platin	1780
Zink	930**)		

*) Bei 760 mm Druck; 1 mm Druckänderung ändert um 0,095°.

**) > > > > ; > > > > 0,15°.

Zahlreiche wertvolle Literaturangaben findet man ferner bei Bredig, *Chemie der extremen Temperaturen*, Leipzig 1901.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 28 (1904) 1107.

in feiner Verteilung auf den Quarz zu bringen, um das Aufsteigen der Temperatur in ein Absteigen zu verwandeln¹⁾. Wir werden weiterhin sehen, daß für eine katalytische Temperatursteigerung im Innern der Bunsenflamme überhaupt keine Möglichkeit ist.

Bedingungen
richtiger
thermoelektri-
scher Messung
an der Flamme.

Zu einer richtigen thermoelektrischen Auswertung der Flammentemperatur ist es in erster Linie erforderlich, den Strahlungsverlust des Thermoelementes zu kennen. Waggener²⁾, Nichols³⁾, sowie White und Traver⁴⁾ haben gefunden, daß die Temperatur, welche die Lötstelle des Thermoelementes anzeigt, in einer fast genau linearen Beziehung zu der Dicke des Elementes steht. Mißt man also mit Thermoelementen von verschiedener Dicke, so erhält man Angaben, mittels deren man auf die Temperatur schließen kann, welche ein Thermoelement von der Dicke Null anzeigen würde. Wählt man dabei das dünnste Thermoelement nicht dicker als 0,1 mm, so ist die Extrapolation nicht sehr stark (etwa 30° bis 100° C, je nach der Flammentemperatur und Drahtdicke). Durch einfache Beobachtung der Angabe eines dickeren Thermoelementes findet man Zahlen, die um Hunderte von Graden zu niedrig sind. Waggener leitet für den heißesten Teil der Bunsenflamme eine Temperatur ab, die wenig über 1785° C liegt. Berkebusch⁵⁾ hat nach einer ganz anderen, allerdings nicht sehr genauen Methode 1830° C gefunden. Damit in Einklang steht, daß ein äußerst feiner Platindraht, wie schon Bunsen fand, und wie Waggener, Fery und andere bestätigen, in der Bunsenflamme eben zum beginnenden Schmelzen zu bringen ist. Der Schmelzpunkt des Platins liegt aber bei 1780° C. Ferys früher erwähnte Bestimmung liegt mit 1871° C in demselben Bereich. Schließlich erhält man Zahlen von derselben Größe, wenn man den Heizwert des Leuchtgases (mit dem Junkersschen Kalorimeter), ferner die aus der Volumeneinheit des Leuchtgases bei

¹⁾ In der russischen ausführlichen Veröffentlichung von Baikoff finden sich übrigens Mitteilungen über Versuche mit aufgeschnittener Platinhülse, welche Baikoff selbst nicht mit seiner Auffassung von der katalytischen Temperaturerhöhung vereinigen kann. Vgl. Chem. Zentralblatt 1905. I. 1357.

²⁾ Wied. Ann. 58 (1896) 579.

³⁾ Journ. Franklin Inst. 150 (1900) 374.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. (1902) 1012.

⁵⁾ Wied. Ann. 67 (1899) 649.

vollständiger Verbrennung hervorgehenden Mengen an Kohlen- säure und Wasserdampf und den für diese vollständige Verbren- nung erforderlichen Luft-Sauerstoff analytisch bestimmt und mit den gebräuchlichen Werten für die spez. Wärmen der Gase die erreichbare Maximaltemperatur berechnet.

Die lineare Extrapolation thermoelektrischer Messungen auf die Drahtdicke Null führt also, wie wir an diesen Zahlen erkennen, für die Höchsttemperatur der Bunsenflamme zu guten Werten. Bei niederen Temperaturen ist sie noch erheblich sicherer, da die Strahlungsverluste dann viel kleiner sind und die extrapolierte Temperatur nur wenig diejenige des dünnsten Thermoelementes übertrifft.

Das Thermoelement darf bei den Messungen immer nur kurze Zeit in der Flamme belassen werden. Dauerndes Glühen ruft in dem Platinrhodiumdraht, wie Waggener gezeigt hat, Unhomogenitäten hervor, welche falsche Angaben zur Folge haben.

Einfluss der Er-
hitzungsdauer
in der Flamme.

Bei Benutzung dicker Thermoelemente kann man bekannt- lich die thermoelektrische Kraft mit Hilfe eines Voltmeters von hohem Widerstande direkt finden. Dünne Thermoelemente haben insbesondere in der Hitze einen so hohen Eigenwiderstand, dass man sich durchaus der Kompensationsmethode zur Messung ihrer Kräfte bedienen muss.

Einfluss des
inneren Wider-
standes.

Die Lage der Thermodrähte zueinander innerhalb der Flamme ist nicht ohne Einfluss auf die Anzeige. Die in die Löt- stelle zusammenlaufenden Enden parallel nebeneinander zu legen, ist nicht empfehlenswert. Dagegen genügt es, um gute Ergeb- nisse zu erhalten, wenn man die der Lötstelle zunächst befind- lichen Drahtteile in eine gerade Linie austreckt.

Einfluss der
Lage der Drähte.

Alle Messungen müssen so ausgeführt werden, dass die beiden Drähte des Thermopaars in symmetrischen und darum gleich heißen Flammenpartien sich befinden. Jede einseitige Erhitzung des einen Drahtes in der Nähe der Lötstelle ruft Fehler durch Wärmeleitung im Draht hervor, die durch die Extrapolation auf die Dicke Null nicht beseitigt, sondern vergrößert werden.

Die thermoelektrische Temperaturmessung in der Bunsen- flamme ist von mir in Gemeinschaft mit Richardt zur Bestim- mung des Wassergasgleichgewichtes in der Bunsenflamme be- nutzt worden.

Die Ergebnisse, die durch Allner bestätigt und erwartet worden sind, wurden schon in der IV. Vorlesung erwähnt.

Zum Verständniß des Verfahrens wollen wir die Bunsenflamme ein wenig näher betrachten.

Die Bunsenflamme.

Die Bunsenflamme gewährt ein ziemlich verschiedenes Bild, wenn man den Gehalt an Primärluft, d. h. an Luft, die an der Brennerdüse zutritt und sich im Brennerrohr dem Leuchtgas vor der Verbrennung beimengt, nur um wenige Procente verändert. Läßt man die Flamme zunächst leuchtend brennen und erhöht durch langsames Öffnen der Luftwege den Primärluftgehalt, so tritt beim Verschwinden der leuchtenden Theilchen zunächst eine unscharfe Trennung in einen Innen- und Außenkegel auf. Mit Vermehrung der Primärluft wird der Innenkegel außerordentlich viel kleiner, schärfer begrenzt und heller leuchtend. Seine Lichtfarbe ist dann ein ausgeprägtes Grün, das sich vom Violett der äußeren Flamme deutlich abhebt. Gasflammen dieser Art erzeugt man im Laboratorium gerne mittels des sogenannten Teclubrenners. Im Haushalt findet man sie bei allen modernen Gaskochern. Jeder Auerbrenner, den man anzündet, nachdem Strumpf und strumpftragende Gabel weggenommen sind, zeigt dieselbe Flamme.

Beruhigung der Bunsenflamme.

Wenn man diese Flamme mit Hilfe eines Teclubrenners erzeugt, so findet man leicht, daß der grüne Innenkegel mit heftigem Geräusch und unter starkem, raschem Hin- und Herschwanken brennt. Verlängert man das Brennerrohr eines Teclubrenners um einige Dezimeter, so wird die Flamme vollständig ruhig. Die ungleichförmige Mischung und Bewegung in dem kurzen Brennerrohr ist die Ursache für das unruhige Brennen. Das Verlängerungsrohr beseitigt diese Störung. Alle Gleichgewichtsversuche sind mit Flammen von Teclubrennern gemacht, deren Rohr um etwa $\frac{1}{2}$ m durch ein Glasrohr von gleichem Lumen verlängert war.

Das Flammeninnere.

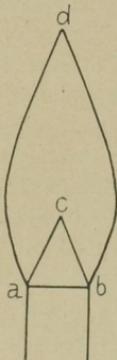


Fig. 16.

Man pflegt beschreibend zu sagen, daß in der Flamme Leuchtgas verbrennt. Der Ausdruck ist unscharf, denn in der Flamme brennt nichts. Die Flamme ist eine Masse glühender Gase, welche allseitig von einer ungemein dünnen Zone umschlossen ist, in der Verbrennung stattfindet. Die Begrenzungszone ist schematisch in Fig. 16 im Schnitt dargestellt. *ab* ist die Brennermündung, *acb* stellt den »Innenkegel«, *adb* den »Außenkegel« dar. Im Innenkegel verbrennt Primärluft in Gas zu einem Gemenge von Stickstoff,

Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf und Wasserstoff.¹⁾ Da die vier Gase CO , H_2 , CO_2 , H_2O durch die Wassergasreaktion verknüpft sind, so kann man sagen, daß der Innenkegel mit Stickstoff verdünntes Wassergas liefert. In dem ganzen Raum zwischen Innen- und Außenkegel findet man analytisch niemals Sauerstoff. Darin liegt die Begründung für den Satz, daß in der Flamme nichts verbrennen kann. Im Außenkegel *adc* verbrennt, was noch verbrennen kann, zu Kohlensäure und Sauerstoff.

Die Lage des Innen- und des Außenkegels gehorchen je einer einfachen Gleichung. Der Innenkegel stellt eine stehende Explosion dar. Seine Lage gehorcht der Bedingung, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung der Fortbewegungsgeschwindigkeit des zutretenden Gasluftgemenges entgegengesetzt gleich ist. Diesen Zusammenhang hat Michelson²⁾ zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeit benutzt.

Die Lage des Innenkegels.

Die Lage des Außenkegels gehorcht der Bedingung, daß der pro Zeiteinheit zutretende Luftsauerstoff stöchiometrisch eben ausreicht, um die pro Zeiteinheit von innen zuströmenden brennbaren Anteile völlig in Wasserdampf und Kohlensäure zu verwandeln.

Die Lage des Außenkegels.

Die Zone *acb* ist einen Millimeterbruchteil dick, und das Gas passiert sie etwa in 0,001 Sek. Die Dicke der Zone *adb* ist mit dem Auge nicht sehr klar erkennbar. Sie ist aber jedenfalls von gleicher Größenordnung.

Die Temperatur in der Zone *acb* beträgt bei sehr starker Luftzufuhr rund 1550°C . Man hat sie früher wegen des hellen Glanzes viel höher geschätzt. Aber das Thermoelement verrät davon nichts. Zur theoretischen Begründung der höheren Temperatur dieser Zone hat man vorgebracht, daß das zur Verbrennung gelangende Gas vor dem Eintritt in die Verbrennungszone *acb* durch einen von dieser Zone ins frische Gas fließenden Wärmestrom stark vorgeheizt und danach durch die Verbrennung weiter erhitzt wird. Man folgerte, daß es auf diese Weise wärmer werden könne, als wenn es durch die Verbrennungswärme allein von Zimmertemperatur auf die Verbrennungstemperatur gelangte.³⁾ Dieser Schluss ist irrig. Jede

Die Temperatur des Innenkegels.

¹⁾ Außerdem findet sich darin öfters eine kleine Menge Methan.

²⁾ Wied. Ann. 37 (1893) 1.

³⁾ Mallard und Le Chatelier, Ann. des mines (8) 4 (1883)

344. Gouy, Ann. Chim. Phys. (5) 18 (1879) 1. Michelson l. c.

in *acb* verbrennende Schicht muß an die nachfolgende während ihrer Verbrennung so viel Wärme abgeben, als sie selbst zu ihrer Vorwärmung empfangen hat. Sie kommt also auf keine höhere Temperatur, als wenn sie ohne Vorwärmung von Zimmertemperatur an durch die Reaktionswärme erhitzt wurde. Diese Temperatur kann man aus den kalorimetrischen Werten der Verbrennungswärme rechnen, wenn man die Zusammensetzung des Gase kennt, die aus der Zone *acb* austreten.

Richardt und ich haben diese Kontrolle ausgeführt und innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert von 1550^0 gefunden, den die thermoelektrische Messung ergab. Das starke grüne Leuchten des Innenkegels ist also ein Lumineszenzlicht.

Wärmeverluste
des Innen-
kegels.

Die Wärmeverluste bei der Verbrennung in der Zone *acb* sind klein. Was die Wärmeableitung ins Frischgas anlangt, so hat sie Maché¹⁾ theoretisch untersucht. Ist c_p die spez. Wärme des zur Verbrennungszone zuströmenden Gases bei konstantem Druck, c_0 die Gasgeschwindigkeit (bezogen auf 0^0 und 760), ρ_0 die Dichte des Gasgemisches (bezogen auf 0^0 C und 760 mm) und k die Konstante der Wärmeleitung, so gilt

$$\frac{k}{c_p} \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} + \rho_0 c_0 \frac{dT}{dx} = 0.$$

Hier bezeichnet T die Temperatur, die in einem Abstand x von der Flamme (nach der Seite des Frischgases) herrscht. Die Integration der Formel und ihre Auswertung für den Fall der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff (stehende Knallgasexplosion) führt Maché zu dem Resultat, daß schon wenige Hundertstel Millimeter von der Flammengrenze entfernt die Zimmertemperatur herrscht. Es findet also ein merklicher Verlust durch Wärmeableitung ins Frischgas nicht statt. Eine kleine Wärmeabgabe ist hingegen durch die Strahlung bedingt. Doch kann sie ihrer Geringfügigkeit wegen vernachlässigt werden.

Zwischen Innen- und Außenkegel fehlt dem Gase jede Möglichkeit, Wärme abzugeben. Wohl aber wird es mit der Annäherung an den Außenkegel wärmer, denn dort verbrennt das durch den Vorgang im Innenkegel auf 1550^0 vorgeheizte Gas vollständig, wobei seine Temperatur auf das früher erwähnte Maximum von ca. 1800^0 steigt.

¹⁾ Wiener Akad. Sitzungsber. 108 IIa (1899) 1152.

Im Einklang damit wird stets, wenn man die Temperaturverteilung zwischen der Vertikalachse der Flamme und dem Mantel *adb* in einer Horizontalen verfolgt, ein Anstieg der Temperatur gegen die Flammengrenze hin beobachtet. Wenn der Flammensaum bei chemischen Schmelzversuchen im allgemeinen nicht als der heißeste Teil erscheint, so liegt das daran, daß der äußerste Flammensaum etwas vibriert. Der Körper wird also, wenn man ihn nicht etwas tiefer in die Flamme einbringt, von der Außenluft bei den Schwankungen des Flammenmantels erreicht und abgekühlt. Auch die Wärmeableitung nach der in der Außenluft befindlichen Haltevorrichtung wirkt stärker kühlend, wenn wir die untersuchte Probe nicht etwas tiefer in die Flamme stecken und dadurch den Halter mit heizen.

Temperaturverteilung zwischen den Kegeln.

Der Temperaturfall vom Außenkegel *adb* nach dem Innenkegel *acb* hin ist viel weniger schroff, als der vom Innenkegel ins Frischgas. Der Grund ist ein doppelter. Einmal leitet das heiße Gas im Raum *adbc* die Wärme außerordentlich viel besser als das kalte Frischgas. Denn die Wärmeleitkonstante wächst mit der Temperatur (in erster Annäherung proportional \sqrt{T} [Mache l. c.]). Sodann aber ist die Gasgeschwindigkeit in dem Verhältnis der Mantelflächen *adb* zu *acb* kleiner, so daß der Rücktransport der abgeleiteten Wärme weniger schnell erfolgt.

Die Verhältnisse der Gaszusammensetzung in der Bunsenflamme sind nicht ohne weiteres einer Untersuchung zugänglich. Es liegt dies daran, daß die Verbrennungsprodukte des Außenmantels *adb*, so weit sie in dessen unterem Teile entstehen, beim Aufsteigen in das Innere der Masse *adbc* gelangen und diese verdünnen. Dadurch verschieben sich auch, wie angemerkt sei, die Temperaturverhältnisse, namentlich im oberen Flammenteil, ein wenig.

Man kann aber der Untersuchung leicht zugängliche Zustände schaffen, wenn man den äußeren Flammenmantel wegstreift. Diesen Kunstgriff haben Teclu¹⁾ einerseits, Smithells und Ingle²⁾ andererseits gefunden. Man erreicht dies einfach durch ein übergeschobenes weiteres Glasrohr von passenden Dimensionen, welches mit einem dicht schließenden Stopfen auf das Innenrohr aufgeschoben ist. Man entnimmt die Größenverhältnisse der Fig. 17, in welcher ein Maßstab mitphotographiert ist.

Spaltung der Bunsenflamme.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 44 (1891) 246.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 61 (1892) 204.

Der Innenkegel acb sitzt auf dem Innenrohr ruhig brennend auf. Der Außenkegel adb brennt oben an der Öffnung des weiteren Rohres. Da die Gase jetzt auf dem Wege vom Innen-

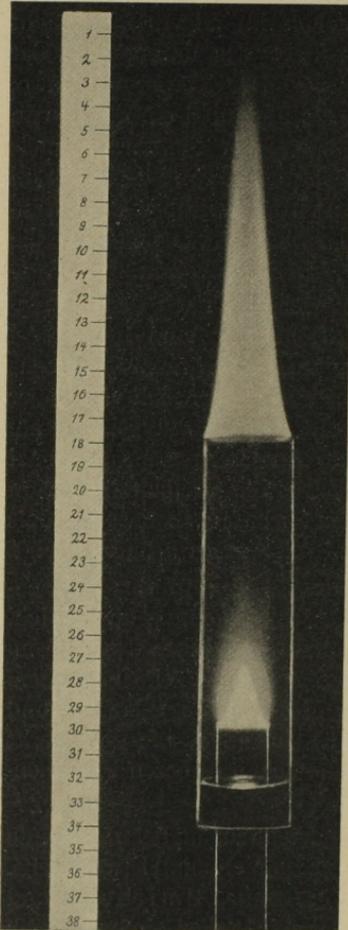


Fig. 17.



Fig. 18.

zum Außenkegel Zeit finden, sich abzukühlen, so zeigen sich naturgemäß andere Temperaturverhältnisse am Außenkegel. Er ist kälter; dagegen tritt bezüglich des Innenkegels keine Veränderung ein. Der Zutritt von Luft in den Raum zwischen Außen- und Innenkegel ist bei dieser Anordnung ausgeschlossen,

und man kann aus dem Raum zwischen beiden Kegeln Gasproben zur Untersuchung herausnehmen. Dazu kann man entweder Porzellankapillaren über den Rand des Außenrohres einhängen, oder wie dies die Figur 18 zeigt, durch einen seitlichen Stutzen ein horizontal verschiebbares doppelwandiges Platinrohr einführen, zwischen dessen Wänden Wasser fließt. Wählt man das Kühlwasser lauwarm, und bringt man das Rohr dicht über die Spitze des Innenkegels, so findet eine äußerst plötzliche Temperaturemniedrigung der dort austretenden Gase statt, ohne daß sich Wasserdampf aus ihnen bereits aufsen am Kühlrohr

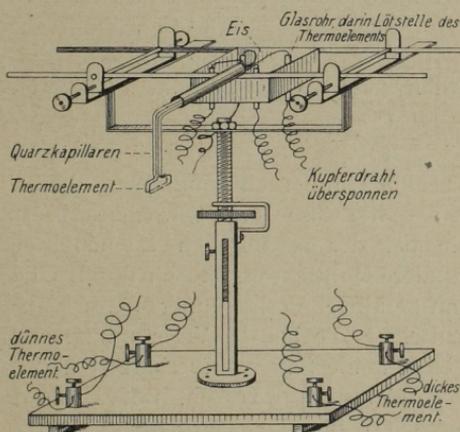


Fig. 19.

absetzte. Man bekommt also die plötzlich abgeschreckten Gase ohne Wasserdampfverlust ins Kühlrohr hinein. Hängt man anderseits ein Rohr über den Rand des Außenzylinders ein, so gewinnt man Proben der Gase, die auf dem Wege von der Flamme zur Abnahmestelle Zeit gehabt haben, sich abzukühlen. Um die Flammentemperatur zu messen, lassen sich mit Hilfe der in Fig. 19 dargestellten leicht verständlichen Vorrichtung zwei Thermopaare von verschiedener Drahtdicke (0,3 und 0,1 mm) in Quarzkapillaren durch das Außenrohr hinabsenken. Die Feinstellungsvorrichtungen erlauben leicht ihre Lötstellen an genau symmetrisch zur Vertikalachse der Flamme gelegene Punkte zu bringen. Aus den Angaben beider Elemente gewinnt man durch lineare Expolation den Temperaturwert für die Dicke Null des Thermoelementes.

Untersuchung
der Gase.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Gasproben mit einer für die Gleichgewichtsberechnung genügenden Genauigkeit ist nicht ganz so einfach, wie man vielleicht zunächst vermutet. Denn die große Menge des verdünnenden Luftstickstoffs drückt die Gehalte der anderen Gase stark herab. Versucht man etwa Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff volumetrisch zu bestimmen und mit Hilfe der Kenntnis von der Zusammensetzung des zur Verbrennung gelangenden Gasgemisches den Wert für den Wasserdampf zu berechnen, so fallen die Ergebnisse zu ungenau aus. Dagegen lassen sich befriedigende Resultate erhalten, wenn man überlegt, daß die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}$$

angefasst werden kann als das Produkt $x \cdot x'$ zweier Quotienten, nämlich

$$x = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2}} \quad x' = \frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{H}_2}}$$

Von diesen beiden Quotienten kann man den einen dadurch erhalten, daß man die Gase durch gewogene Absorptionsapparate führt, wie sie bei der organischen Elementaranalyse benutzt werden. Der andere Quotient ergibt sich durch eine einzige über Quecksilber ausgeführte Verbrennung eines von Kohlensäure befreiten Gasanteils. Die bei der Verbrennung eintretende Kontraktion, der begleitende Sauerstoffverbrauch und die Menge der entstehenden Kohlensäure erlauben, mit Hilfe der Bunsenschen Gleichungen¹⁾ für die Verbrennungsanalysen der Gase sogar noch einen dritten Bestandteil zu berechnen, der in Gestalt von Methan gelegentlich beigemischt ist.

Die Berechnung
der Analysen:
Wohls Vor-
schläge.

Die Bunsenschen Volumengleichungen für gasanalytische Verbrennungen hat Wohl²⁾ neuerdings angegriffen und durch neue Ausdrücke ersetzen wollen.

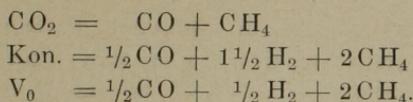
Bezeichnet man mit »Kon.« die bei der Verbrennung im gasanalytischen Apparat eintretende Kontraktion, mit CO_2 die Kohlensäuremenge, mit V_0 den Sauerstoffverbrauch — sämtliche Werte gemessen in ccm — so ist, wie Bunsen ausgeführt hat, bei der Verbrennung von je 1 ccm CO bzw. H_2 , bzw. CH_4

	CO_2	V_0	Kon.
CO . . .	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
H_2 . . .	0	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$
CH_4 . . .	1	2	2

¹⁾ Gasometrische Methoden II. Aufl. 1877. Zweiter Abschnitt.

²⁾ Berliner Ber. 37 (1904), 429.

und danach



Mit Hilfe dieser drei Gleichungen berechnet man die drei Gase.

Wohl führt nun an, daß der Quotient aus Molekulargewicht, geteilt durch Dichte von 0° und 760 mm bei Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Methan sehr nahe an dem für ideale Gase gültigen Wert 22,41 gelegen ist, bei Kohlensäure aber eine größere Abweichung zeigt, indem er nur 22,26 beträgt. Er schließt daraus, daß die Avogadro'sche Regel für Kohlensäure nicht genau gilt. Das ist durchaus mißverständlich.

Nach der Formel von van der Waals für die Beziehungen von Druck, Volumen und Temperatur

Diskussion der
Wohlschen
Formeln.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

ergibt sich für die Beziehung von Molekulargewicht M und Dichte des Gases¹⁾ d_0 bei 0° und 760 mm

$$\frac{M}{d_0}(1 + a)(1 - b) = R,$$

a und b sind für Kohlensäure von van der Waals abgeleitet worden zu

$$\begin{aligned} a &= 0,00874 \\ b &= 0,0023, \end{aligned}$$

damit folgt

$$\frac{M}{d_0} \cdot 1,00646 = R.$$

Wohls Wert für $\frac{M}{d_0} = 22,26$ liefert den vollkommen richtigen

Wert für R , sobald wir ihn mit dem Faktor 1,00646 multiplizieren. Die Abweichung stammt also nur daher, daß Kohlensäure bei 0° und 760 mm kein ideales Gas ist und hat mit der Avogadro'schen Regel nichts zu tun.

Erniedrigt man den Druck der Kohlensäure auf $\frac{1}{3}$ Atm. oder weniger, so wird, wie man sich leicht an der Hand der van der Waalsschen Formel überzeugt, die Abweichung vom idealen Verhalten so gering, daß sie für die Analyse nicht mehr in Frage kommt. Es ist sicherlich richtig, daß man einen merklichen Fehler begeht, wenn man annimmt, daß aus 100 ccm

Rechtfertigung
der Bunsen-
schen Formeln.

¹⁾ Van der Waals, Kontinuität usw. Leipzig 1899/1900. Bd. I, S. 85.

reinen Kohlenoxydes und 50 ccm reinen Sauerstoffs bei der Vereinigung 100 ccm Kohlensäure (sämtliche Volumina bei 0° und 760 mm gemessen) entstehen. Man wird dann vielmehr nur 99,4 Volumina erhalten. Aber es ist durchaus unberechtigt, diesem Manko von 0,6% eine allgemeine Bedeutung beizulegen und Verbesserungen der Bunsenschen Formeln daraufhin vorzuschlagen. Die Sache hat aber noch eine weitere Seite. Der Fall, dafs man reine Kohlensäure bei der gasanalytischen Verbrennung erzeugt, ist sehr selten. Man erhält vielmehr Gasgemenge, von denen die Kohlensäure einen Bruchteil ausmacht. Von diesen Gasgemengen setzt man, indem man Bunsens Formeln für die Gasanalyse benutzt, voraus, dafs sie dem Daltonschen Gesetz gehorchen, nach welchem die Summe der Partialdrucke gleich dem Gesamtdrucke ist. Weichen die Gase einzeln vom Gasgrundgesetz

$$pv = RT$$

merklich ab, wie es die Kohlensäure bei 0° und 760 mm tut, so ist auch das Daltonsche Gesetz nicht mehr erfüllt. Dann aber ist es vollständig unmöglich, mit Hilfe fester Korrektionszahlen, wie Wohl es will, die Analysenergebnisse an Hand der Bunsenschen Formeln zu berechnen, sondern man mufs für jedes Gasgemenge die Beziehungen von Druck und Volumen durch besondere Untersuchung feststellen. Die Aufgabe des Gasanalytikers wird dadurch praktisch undurchführbar. Danach ergibt sich, dafs nicht die Formeln von Bunsen zu verbessern, sondern die Bedingungen gasanalytischer Verbrennung so zu wählen sind, dafs die entstehenden Gase dem idealen Verhalten nahe bleiben und damit den Bunsenschen Formeln entsprechen. Das ist praktisch in genügendem Mafse erreicht, wenn man Kohlensäuregehalte von mehr als 35% im Endgase vermeidet.

Das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme.

Die Bestimmungen der Zusammensetzung der aus dem Raume zwischen beiden Flammenkegeln entnommenen Gase lieferten nun das Ergebnis, dafs der Ort der Probeabnahme gleichgültig war. Das Verhältnis

$$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

änderte sich also nicht, wenn die dem heifsen Innenkegel der Flamme entsteigenden Gase sich bei ihrer Aufwärtsbewegung um mehrere hundert Grad abkühlten. Das zeigte sich ebenso bei reiner Leuchtgas-Luftmischung wie bei Speisung der Flamme mit einer Leuchtgas-Kohlensäure-Luftmischung, welche eine

niedrigere Temperatur bei ihrer Verbrennung erzeugte. So ergab sich bei gleichzeitiger Probenahme oben (*a*) am Ansatz der oberen Flamme und unten (*b*) dicht über der Spitze des stark grün strahlenden Innenkegels für das in Rede stehende Zusammensetzungsverhältnis:

<i>a</i>	3,54	2,58	2,74	2,89	2,92	2,97	2,54
<i>b</i>	3,58	2,68	2,86	2,77	2,82	3,12	2,87
<i>t</i> ^o C	1551	1313	1305	1265	1265	1230	1255.

Die thermoelektrisch bestimmte Temperatur ist beigefügt.

Betrachten wir die Zahlen näher, so ist zunächst unverkennbar, daß sie bei den sechs Versuchen, bei denen durch Kohlensäurezusatz die Temperatur erniedrigt war, merklich tiefer liegen als bei dem ersten ohne Kohlensäurezusatz angestellten Versuche. In beiden Fällen liegen sie bei den Werten, die nach unseren früheren Überlegungen (S. 126) dem Gleichgewichte der Wasserreaktion entsprechen. Daraus liefs sich als wahrscheinlich entnehmen, daß bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe im Innenkegel der Bunsenflamme das Gleichgewicht erreicht wird, welches beim Verlassen des Kegels so schwer beweglich wird, daß die Gase beim Durcheilen des Abkühlungsgebietes ihr Zusammensetzungsverhältnis nicht ändern.

Zur Prüfung des Schlusses, daß das Gleichgewicht erreicht wird, dienten eine Reihe weiterer Versuche, bei denen Leuchtgas und Leuchtgas-Kohlensäuregemische benutzt wurden. Ihre bestätigenden Ergebnisse ergänzte Allner, indem er für Gemenge aus Methan-Kohlenoxyd-Wasserstoff, Methan-Wasserstoff und Benzol-Kohlensäure-Wasserstoff den gleichen Nachweis erbrachte. Er untersuchte dann weiter, welche Grenzen diesem Zusammenhang gesetzt seien und fand ein sehr charakteristisches Resultat. Alle relativ kalten Flammen (unter 1100^o C), die er durch Verbrennung von Kohlensäure-Wasserstoff und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen erzeugte, ergaben keine Gleichgewichtseinstellung. Die viel heißere Flamme des mit Luft gemengten Benzoldampfes (ca. 2000^o C) andererseits entliefs aus ihrem Innenkegel die Gase nicht mit demselben Zusammensetzungsverhältnis, mit dem sie am oberen Ende des Aufsenzylinders in die obere Flamme eintraten. Daraus ergibt sich folgendes: Zur Erreichung des Gleichgewichtes ist die Reaktionszeit in der Zone stehender Explosion (Flammeninnenkegel) bei weniger als 1100^o C nicht zureichend. Bei höherer Temperatur stellt sich hingegen das Gleichgewicht

Grenzen der Gleichgewichtseinstellung und Stabilisierung in der Bunsenflamme.

ein. Dies Gleichgewicht bleibt auf dem Abkühlungsweg unverändert (festgefroren), wenn die Temperatur nicht über 1500° liegt. Ist der Innenkegel heißer, so verschiebt es sich zunächst im Abkühlungsgebiet und bleibt bei etwa 1500° C hängen. Durch Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit (Einführung eines gekühlten Rohres) erhält man bei der ca. 2000° heißen Flamme demnach andere Werte als bei langsamerer Kühlung.

Numerische
Ergebnisse.

Die Ergebnisse werden aus folgender Zusammenstellung deutlich werden. Eingeclammerte Temperaturen sind aus Verbrennungswärmen und spez. Wärmen berechnet, nicht eingeklammerte thermoelektrisch gemessen. Die Gleichgewichtswerte sind der Spalte 5 Tabelle Seite 126 entnommen. Die gefundenen Werte des Zusammensetzungsverhältnisses bilden meist Mittel aus mehreren Versuchen bzw. deren Grenzwerte.

Gasart	Temperatur °C	$\frac{c_{CO} \cdot CH_2O}{c_{CO_2} \cdot CH_2O}$		
		gefunden	berechnet	
CO ₂ + H ₂	(890—1037)	0,2	1,2—1,8	} Gleichgewicht nicht erreicht.
CO + H ₂	990—1083	3,2	1,6—1,9	
C ₆ H ₆ + CO ₂ + H ₂	1190	2,4	2,5	} Gleichgewicht wird im Innenkegel erreicht und friert als bald fest.
C ₆ H ₆ + CO ₂ + H ₂	1280	2,3	2,9	
CH ₄ + CO ₂ + H ₂	1246	2,6	2,8	
CH ₄ + H ₂	ca. 1400	3,1	3,46	
Leuchtgas + CO ₂	1255	2,6—2,8	2,8	
Leuchtgas + CO ₂	1265	2,9	2,87	
Leuchtgas + CO ₂	1305—1324	2,6—2,9	3,1	
Leuchtgas + CO ₂	1370	3,2—3,3	3,3	
Leuchtgas	1386	3,6	3,4	
Leuchtgas	1500—1510	3,6—4,2	3,9	
Leuchtgas	1525	4	3,97	} Gleichgewicht bleibt im Abkühlungsgebiet zwischen 3,5 und 4,0 hängen.
Benzol	(ca. 2000)	5	5,24	

Der technische Wassergasprozess theoretisch betrachtet.

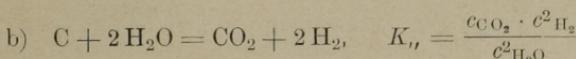
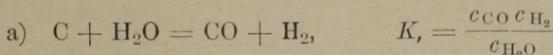
Es ist beim Wassergasgleichgewicht nicht so einfach wie beim Stickoxydgleichgewicht, die theoretischen Folgerungen auf die Technik zu übertragen, weil der Prozess viel verwickelter ist.

Die Technik der Wassergasbereitung besteht darin, dass man einen Schacht mit glühender Kohle abwechselnd mit Luft und mit Wasserdampf durchbläst. Das Luftblasen erzeugt, je nach der Betriebsweise, vorwiegend Kohlenoxyd (Verfahren nach Humphreys und Glasgow) oder vorwiegend Kohlensäure (Ver-

fahren nach Dellwik-Fleischer). In jedem Falle wird dabei die Kohle intensiv weißglühend. Das Wasserdampfblasen ergibt Wassergas, dessen wärmeverbrauchende Bildung die Kohle abkühlt. Man wechselt deshalb die Gasströme in ziemlich kurzen Intervallen. Das Blasen des Wasserdampfes wird jedesmal so lange ausgeführt, bis Proben des Wassergases beim Brennen das charakteristische Aussehen von Flammen ergeben, die mit sehr wasserdampfreichem Gas gespeist werden.

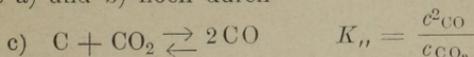
Nach üblicher Vorstellung greifen hier zwei Prozesse ineinander

Die übliche Auffassung.



$$\frac{K,}{K,,} = K = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{CO}}}{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}$$

Wenn beide bis zum Gleichgewichte verlaufen, so erhält man, je nach der Temperatur, ein sehr gutes oder ein sehr schlechtes Wassergas für Leucht- und Heizzwecke. Das Wassergas ist schlecht, wenn es viel Kohlensäure enthält, also wenn die Reaktion b) einen erheblichen Umfang besitzt. Es kommt also hier nicht, wie im Falle der Stickoxydbildung, einfach darauf an, dem Gleichgewichte möglichst nahe zu kommen und es festzuhalten, sondern die Erreichung und Fixierung des Gleichgewichtes ist nur in einem Temperaturgebiet praktisch erwünscht, in welchem die Reaktion b) ganz zurücktritt. Nun kann man erwägen, dafs a) und b) noch durch



verknüpft sind.

Die Untersuchung dieser dritten Beziehung durch Bou-Bondouards Bou-Bondouards Versuche. ¹⁾ hat ergeben, dafs neben Kohle im Gleichgewicht beständig sind bei

°C	650	800	925
% CO ₂	61	7	4
% CO	39	93	96
$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$	0,64	13	24

¹⁾ Compt. Rend. 130 (1900) 132; Bull. Soc. Chim. 21 (1899) 712. Man vgl. dazu Schenck und Zimmermann, Berichte d. D. Chem. Ges. 36 (1903) 1231 u. 3663 sowie Ztschr. f. Elektrochemie 9 (1903) 691

Diese Zahlen gelten für einen Gesamtdruck von Kohlenoxyd plus Kohlensäure, der 1 Atm. gleich ist. Bei der Wassergasbereitung bewirkt die Verdünnung der Gase durch den Wasserstoff, daß der Partialdruck von $\text{CO} + \text{CO}_2$ etwa auf 0,4 Atm. hinabgeht. Damit wird das Verhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$, welches für die Bedürfnisse der Praxis den Wert 10 nicht wesentlich unterschreiten soll, etwas größer als bei Abwesenheit verdünnender Gase, denn mit abnehmendem Drucke steigt der prozentische Anteil des Kohlenoxydes gegenüber dem der Kohlensäure beim Gleichgewichte mit Kohle. Man darf deshalb diejenige Temperatur, oberhalb deren ein in sich und mit Kohle im Gleichgewicht stehendes Wassergas praktisch brauchbar, annähernd zu 750°C ansetzen. Aber dieses mit Kohle und zugleich in sich im Gleichgewicht befindliche Gas stellt sich praktisch nicht her. Ein Blick auf die von Luggin berechneten Werte von Harries (S. 121) läßt erkennen, daß wohl die vier Gase untereinander (CO_2 , H_2 , CO , H_2O) bei Temperaturen von 760° bis in die Nähe von 1000° im Gleichgewichte stehen, daß aber das Gleichgewicht mit der Kohle nicht erreicht wird. Denn das Verhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ ist stets viel kleiner, als es beim Gleichgewicht mit der Kohle sein dürfte.

mit den dort wiedergegebenen Bemerkungen von Bodenstein. Wichtig ist ferner im Hinblick auf S. 238 dieser Vorlesung, daß Boudouard für 500°C noch 5% CO_2 neben 95% CO bei 1 Atm. Druck im Gleichgewichte findet. Die S. 238 dargelegte Anschauung hat Dixon (Journ. Chem. Soc. 75 [1899] 630) angegriffen und zu ihren Gunsten sprechende Versuche von Lang (Ztschr. f. physik. Chemie 2 [1888] 168) zu widerlegen versucht. Dixon leitet Kohlensäure mit 8% Sauerstoff über Kohle bei 500°C . Primäre Bildung von Kohlenoxyd bei der Verbrennung würde bedingen, daß mindestens ebensoviel Kohlenoxyd im Endgase aufträte, als dem Gleichgewichte entspricht. Dixon findet aber weniger als 1% CO . Der Versuch beweist also nicht gegen sondern für primäre Kohlensäurebildung. Brereton Bakers (Phil. Trans. 179 [1889] 571) Beobachtung, nach welcher Kohle mit dem schärfst getrockneten Sauerstoff erhebliche Anteile an Kohlenoxyd unter Verhältnissen bildet, unter denen Kohlensäure auf Kohle (ebenfalls bei voller Trockenheit) nicht wirkt, werden besser nicht hereingezogen. Die äußerste Trockenheit verwandelt die Geschwindigkeitsverhältnisse vollkommen und schafft passive Widerstände, welche die Beobachtungen unvergleichbar machen.

Die Eigenart
der Kohle-
wirkung.

Nun erinnern wir uns, dafs wir eben gesehen haben, wie im Abkühlungsgebiet des Flammeninnenkegels das Wassergasgleichgewicht bei hoher Weifsglut festfriert. Hier finden wir umgekehrt, dafs es bis zu mäfsiger Rotglut (750°) hinab sich einstellt. Dort befinden sich die Gase im freien Gasraum, hier in Gegenwart der Kohle. Wohl sind auch die Zeiten im ersten Fall kürzer, die der Reaktion vergönnt sind, aber der Unterschied reicht bei weitem nicht aus, das verschiedene Verhalten zu erklären. Wir müssen also schliessen, dafs die glühende Kohle die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes beschleunigt, ohne selbst sich mit dem Gasgemenge ins Gleichgewicht zu setzen. Die Kohle wirkt also auf das Wassergasgleichgewicht wie Platin. Welche Zwischenreaktion dies interessante Verhalten veranlafst, wäre wertvoll zu erfahren. Man wird dabei insbesondere im Auge behalten müssen, dafs die Kohle kein reiner Kohlenstoff ist, und dafs eine Zwischenreaktion sich schliesslich auch an die Aschenbestandteile der Kohle knüpfen kann.

Überblick über
technische Ver-
hältnisse.

Blicken wir nun auf die Harriesschen Zahlen, so sehen wir, dafs etwa bei 1000° Kohlensäure und Wasserdampf auf die Beträge hinabsinken, welche für die Praxis klein genug sind. Bei gröfserer Wasserdampfgeschwindigkeit und unter den unregelmäfsigeren Temperaturverhältnissen eines praktischen Wassergasofens wird die Grenze noch höher anzusetzen sein. Es ist deutlich, dafs es von irgend einer Temperatur aufwärts einen Zustand geben mufs, bei dem auch im praktischen Wassergasofen das Wassergas zugleich in sich und mit der Kohle im Gleichgewicht steht. Bei den praktisch allein anwendbaren Gesamtdrucken von 1 Atm. müfste bei dieser nach unserer Überlegung über 1000° gelegenen Temperatur die Kohlensäure im Wassergas zu Spuren hinabsinken, die man bei der volumetrischen Gasanalyse nicht mehr findet. Die Erfahrung lehrt aber, dafs das technische Wassergas stets mehrere Prozente Kohlensäure enthält. Man kann berücksichtigen, dafs die Temperatur im Wassergasofen sich während des Dampfblasens ändert, und dafs die im Gesamtendgas auftretende Kohlensäure wesentlich gegen Ende der Wasserdampfblaseperiode also bei niedrigerer Temperatur entstehen mag. Aber man kommt damit vorerst nicht zu genaueren quantitativen Beziehungen. Zusammenfassend ergibt sich für technischen Wassergasprozefs: Das Gleichgewicht der Gase CO_2 , CO , H_2 , H_2O wird ziemlich leicht erreicht. Es hat aber nur Wert für die Praxis, wenn es

mit niederen Kohlensäuregehalten und hohen Kohlenoxydgehalten zusammentrifft. Diese Möglichkeit ist durch die Lage des Gleichgewichts zwischen Kohle, Kohlensäure und Kohlenoxyd schon unter 800°C theoretisch gegeben. Praktisch bringt die Reaktionsträgheit der Kohle mit sich, daß man befriedigende

Werte für das Verhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ und damit eine günstige Wassergaszusammensetzung erst über 1000° erhält. Die Minimalgehalte an Kohlensäure, welche die Theorie im Falle des Gleichgewichtes zwischen Kohle und Wassergas oberhalb 1000° voraussieht, werden von den technischen Wassergasen stets einigermaßen überschritten.

Das vorwiegende technische Interesse am Wassergasprozeß verknüpft sich mit der Frage des Wärmenutzeffektes. Was man anstrebt, ist die Erzeugung einer Gasmasse, deren Heizwert einen möglichst großen Bruchteil vom Heizwert der verbrauchten Kohle ausmacht. Dabei spielt der Prozeß des Warmblasens der Kohle mit Luft die größte Rolle. Insbesondere ist wesentlich, ob man auf Kohlenoxyd bläst und dieses weiter verwendet oder auf Kohlensäure bläst und diese in die Atmosphäre entläßt. Die bezüglichen Rechnungen ordnen sich unter einfache thermochemische Gesichtspunkte unter, und sind in der technischen Literatur in einem Umfange behandelt, der ein Eingehen darauf für uns entbehrlich macht.
