

Die Resultate dieser Arbeit bieten insofern einiges Interesse, als sich daraus ergibt, daß cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie die Terpene, durch Behandlung mit Aluminiumchlorid als Katalysator qualitativ zu denselben oder doch ganz ähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen führen, wie unter gleichen Umständen die offenkettigen Olefine. So wie z. B. Amylen, Hexylen usw. liefert auch das Pinen des Terpentins ein Kohlenwasserstoffgemisch, dessen leichtest siedende Teile gesättigte Methanhomologe, dessen höher siedende Teile mehr und mehr Naphthene, zuletzt auch Polynaphthene enthalten, während die am schwersten flüchtigen Teile Schmieröle derselben Zusammensetzung und Eigenschaften wie die natürlichen Schmieröle darstellen. Wenn auch nicht in gewöhnlichem Sinne, so ist aber offenbar doch in weiterem Sinne ein gewisses Gleichgewicht in Bezug auf die mit Aluminiumchlorid entstehenden Produkte vorhanden, derart, daß bei offenkettigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen neben der Bildung leichtflüchtiger Methanhomologe Ringschließung zu gesättigten Naphthenen eintritt, während die Ringe der Terpene, neben der Bildung gesättigter Naphthene, sich teilweise zu offenkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzen.

62. Erich Tiede und Emil Domcke: Zur Frage des aktiven Stickstoffs. III.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1914.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ wiesen wir nach, daß das von Strutt und anderen Forschern der Bildung einer chemisch aktiven Stickstoffmodifikation zugeschriebene gelbe Nachleuchten des unter gewissen Bedingungen elektrisch durchfunkten Stickstoffs ausbleibt, wenn wirklich reiner, in erster Linie sauerstoff-freier Stickstoff angewendet wird²⁾.

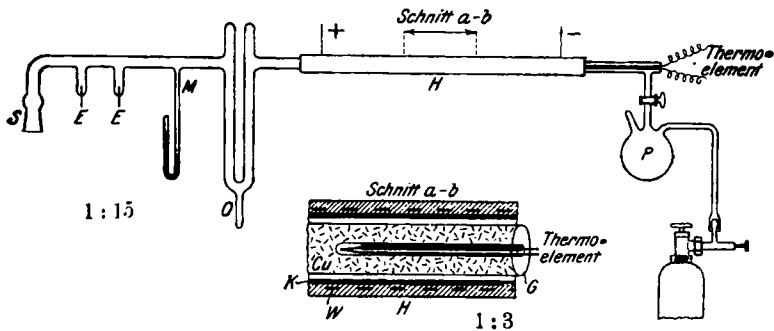
Dieser Nachweis gelang uns vor allem dadurch, daß wir in dem Barium- und Kaliumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure eine Quelle für außerordentlich reinen Stickstoff fanden. Wir hatten aber in

¹⁾ B. 46, 4095 [1913].

²⁾ Wir möchten an dieser Stelle besonders auf eine uns bisher entgangene Arbeit von E. Warburg (W. [4] 10, 180 [1903]) hinweisen, der in dem sogenannten, leuchtenden elektrischen Wind bei Spitzenentladung in Stickstoff eng verwandte Erscheinungen beschreibt und zu analogen Resultaten wie wir gelangt ist.

unserer Arbeit darauf hingewiesen, daß es uns in vielen Fällen möglich war, auch durch Reinigung von Stickstoffproben verschiedener Herkunft die mit dem Azid-Stickstoff erhaltenen Resultate zu bestätigen. Wir schrieben aber, daß die Versuche, mittels heißen Kupfers die letzten Spuren Sauerstoff aus dem Stickstoff zu entfernen, nicht immer befriedigten und zuweilen nicht reproduzierbar waren. Wir erklärten dies mit der Schwierigkeit, bei den weitläufigen Apparaturen und den vielen Absorptionsmitteln wirklich die letzten Spuren von Sauerstoff in jedem Versuch mit gleichem Erfolge ausschließen zu können.

Nach dem überraschend günstigen Verlauf der Versuche mit Stickstoff aus Bariumazid haben wir nun unter Benutzung der hierbei gemachten apparativen Erfahrungen uns erneut bemüht, auch aus Bombenstickstoff mittels heißen Kupfers den Sauerstoffrest soweit wie möglich zu entfernen, und auf diesem Wege die aus den Azid-Versuchen abgeleiteten Resultate zu bestätigen. Diesmal gelang es uns nun auch, mittels der Kupfermethode zu so überraschend guten und stets reproduzierbaren Resultaten zu kommen, daß wir hier kurz Apparatur und Versuch an Hand nebenstehender Zeichnung beschreiben wollen:



Auf eine mit möglichst sauerstoff-armem Stickstoff aus den Linde-Werken Berlin gefüllte Bombe war die aus Jenaer Kaliglas in einem Stück hergestellte Apparatur mit Marineleim (Kahlbaum) aufge kittet. Kurz hinter die Bombe hatten wir als Expansionsgefäß eine Kugel *P* von ungefähr 10 cm Durchmesser, die gegebenenfalls zur Aufnahme von Phosphorpentoxyd zur Trocknung des Stickstoffs dienen sollte, angeschlossen. Durch einen den Gasstrom regulierenden Hahn trat der Stickstoff unmittelbar in ein 50 cm langes und 16 mm weites Rohr ein, welches mit Kupferdrehstäbchen beschickt war. Dann war ein U-Rohr angeschmolzen, das auch, wenn nötig, mit Phosphorpentoxyd gefüllt werden konnte. Dieses Rohr trug einen Ausatz *O* für die Aufnahme von Silberoxyd zum Zwecke der absichtlichen Sauerstoffzumischung. An das U-Rohr schloß sich das nach Strutt's Angaben gebaute

Entladungsrohr¹⁾ an. Durch einen Schliff *S* konnte dieser ganze, aus einem Stück gebaute Apparat auf die Gaedesche Quecksilberpumpe aufgesetzt werden. Mittels eines neben die Entladungsbahn angeschmolzenen verkürzten Manometers *M* konnte der jeweilige Druck abgelosen werden. Die elektrischen Einrichtungen waren dieselben wie früher beschrieben.

Besonderes Augenmerk richteten wir diesmal auf eine möglichst gleichmäßige und genau kontrollierbare Heizvorrichtung *H* für das der Sauerstoffentziehung dienende Kupfer. Zu diesem Zweck schoben wir über das die Kupferdrehstäbchen enthaltende Kaliglasrohr *G* ein Kupferrohr *K* von 60 cm Länge und 2 mm Wandstärke und bewickelten es über zwei Lagen Asbestpapier mit einer elektrischen Heizspirale aus Nichromband *W*, das wir in genau gleichen Abständen auf das Kupferrohr brachten; die Wärme-Isolation nach außen wurde durch eine starke Lage Asbestpapier bewirkt. Der Abstand zwischen Glasrohr und übergeschobenem Kupferrohr betrug 2 mm und wurde durch an den Enden des Kupferrohres untergelegte Asbestringe erreicht. Die Temperaturmessung führten wir mit einem Thermolement aus, dessen Lötstelle mittels eines eingeschmolzenen Glasrohres im Mittelpunkt der Kupferbeschickung lag, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Bei Belastung des Widerstandsbandes mit 10 Ampere konnten wir bei Anwendung der 110 Volt Leitung die Temperatur im Innern der Kupferstäbchen bis auf 700° steigern. Ein sehr gut regulierender Widerstand erlaubte in dem Intervall von 100—700° jede beliebige Temperatureinstellung.

Ließen wir nun, ohne die Absorptionsgefäße zu füllen, Stickstoff in die Funkenbahn treten, indem wir den Druck mittels des Hahnes beliebig variieren konnten, so trat in dem Intervall von 2—12 mm das bekannte Nachleuchten in verschiedener Intensität (äußerst kräftig bei 3—5 mm) auf. Heizten wir nun langsam das Kupfer, das durch häufige abwechselnde Oxydation und Reduktion zur Sauerstoff-Absorption vorbereitet war an, so verschwand in immer reproduzierbarer Weise bei einer für einen bestimmten Druck bestimmten Temperatur das Nachleuchten — in einem gewissen Druckintervall — für unsere Augen vollständig und trat dann bei einer für jeden Druck wiederum konstanten Temperatur der dann einsetzenden Dissoziation des Kupferoxyds entsprechend auf, so daß oberhalb dieser Temperatur das gelbe Nachleuchten genau so intensiv war, wie bei ganz kaltem Kupfer. So verschwand bei 2 mm Druck das Nachleuchten bei 325° vollständig und blieb bis 570° aus. Bei 575° setzte es plötzlich wieder mit großer Intensität ein und blieb nun bis zur Höchsttemperatur von 700° unverändert bestehen. Beim Abkühlen wiederholte sich der Vorgang dann in umgekehrter Weise bei annähernd gleichen Temperaturen. Wir haben diese Versuche kurz in nebenstehender Tabelle

¹⁾ Die gelegentliche Verwendung des Koenigschen kugelförmigen Gefäßes mit kurzen eingeschmolzenen Platindrähten ließ die Resultate unbeeinflusst.

zusammengestellt. Daß bei den sehr hohen Drucken das Nachleuchten nicht völlig verschwindet, erklärt sich leicht daraus, daß für die großen Strömungsgeschwindigkeiten die absorbierende Kupferoberfläche nicht ausreicht.

Nachleuchten.

Druck in mm	weißlich- gelb	sehr stark gelb	abge- schwächt	ver- schwunden	abge- schwächt	sehr stark gelb
2	—	20°	—	oberhalb 325°	—	oberhalb 575°
4	—	20°	325°	oberhalb 370°	470°	oberhalb 520°
6	20° schwach	260°	360°	oberhalb 430°	480°	oberhalb 580°
12	20° stark	300°	420°	—	500°	oberhalb 685°

Wir brauchen kaum erwähnen, daß wir uns vor jedem Versuch sorgfältig davon überzeugten, daß die Apparatur völlig dicht war, und daß weder die Elektroden, noch das hierbei bis auf eine äußerst mögliche Temperatur erhitze Kupfer, sowie die Gefäßwandungen irgend welche Gase an das Vakuum abgaben.

Mischten wir dem in dem entsprechenden Temperaturintervall entleuchteten Stickstoff durch momentanes Erhitzen des Silberoxyds Sauerstoff zu, so trat das Nachleuchten, wie zu erwarten war, in voller Pracht auf, um nach Erkalten des Silberoxyds allmählich wieder völlig zu verschwinden.

Diese Versuche erklären nun ganz einfach, warum Strutt keine Wirkung von Kupfer auf sein Nachleuchten feststellen konnte. Er erhitze das Kupfer zur vollen Rotglut — to full redness —, während unsere Versuche beweisen, daß den Dissoziationsbedingungen des Kupferoxyds entsprechend auffallend niedrige Temperaturen für die Drucke, bei denen das Nachleucht-Phänomen überhaupt auftritt, notwendig sind. Wesentlich ist aber vor allem auch eine völlig dichte, möglichst gedrängte Apparatur.

Nachdem wir so aufs Beste die Resultate aus den Azid-Versuchen stützen und bestätigen konnten, haben wir uns noch kurz mit einigen markanten, von Strutt dem aktiven Stickstoff zugeschriebenen Reaktionen desselben experimentell befaßt und kommen auch hier zu völlig andren Ergebnissen wie Strutt.

Die Mehrzahl der von Strutt beschriebenen Versuche befaßt sich mit den sogenannten »phosphoreszierenden Verbrennungen«, die zahl-

reiche Elemente und Verbindungen, wenn man sie in einem Strome leuchtenden Stickstoffs erhitzt, unter Aussendung charakteristischer Spektren ergeben. Wir untersuchten nun das Verhalten von Schwefel, Jod und Natrium und von Verbindungen Thalliumchlorid näher.

Erhitzten wir diese Stoffe, den Angaben Strutts entsprechend, in unserem leuchtenden, Spuren Sauerstoff enthaltenden Stickstoff, so konnten wir die Struttschen Befunde leicht bestätigen. In unserem sauerstoff-freien Stickstoff blieben aber die Reaktionen sämtlich aus, ganz gleich, ob wir im Azid- oder im Kupferapparat arbeiteten. Besondere Sorgfalt verwendeten wir auf die Versuche mit Natrium, da nach Strutt das Auftreten einer gelben Flamme an dem bis etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzten Metall das empfindlichste Merkmal für das Vorhandensein der aktiven Stickstoff-Modifikation sein sollte. Um reines oxydfreies Natrium zu diesem Versuch einzuführen, zersetzten wir wenige Milligramm Natriumazid reiner Krystallisation, das wir vorher in unser Rohr hinter die Entladungsstrecke gelegt hatten, durch vorsichtiges Erwärmen und bekamen so in einfachster Weise einen blanken Natriumspiegel. Die von Strutt beschriebenen Flammerscheinungen bekamen wir aber nur nach Zufügung von Sauerstoff zu dem entleuchteten Stickstoff.

Wir untersuchten nun das Verhalten der Stoffe gegen aktivierten Sauerstoff allein, indem wir unter Ausschluß von Stickstoff in unserer Apparatur Sauerstoff aus Silberoxyd der Funkenentladung aussetzten und — bei den Stickstoffversuchen analogen Druckverhältnissen — über die erhitzten Elemente und Verbindungen leiteten. Es traten anscheinend genau dieselben Flammerscheinungen wie beim Überleiten leuchtenden Stickstoffs ein. Auf eine spektrale Vergleichung verzichteten wir, da wir ja festgestellt hatten, daß wirklich reiner Stickstoff die Erscheinungen nicht hervorrufen kann.

Wir untersuchten nun noch, ob vielleicht außer Sauerstoff auch andere Körper imstande wären, in geringer Menge dem Stickstoff zugeführt, Nachleuchten hervorzurufen. So ließen wir Joddampf spurenweise zu dem aus Azid entwickelten Stickstoff vor der Durchladung hinzutreten, indem wir zunächst durch Eintauchen des das Jod enthaltenden Ansatzrohres in flüssige Luft jodfreien Stickstoff erzeugten. Auch in diesem Falle trat Nachleuchten erst nach Zumischung von Sauerstoff ein, gleichzeitig auch die oben erwähnten Flammerscheinungen des dann leuchtenden Stickstoffs mit dem spurenweise eintretenden Joddampf.

Hiermit schlossen wir unsere Untersuchungen über den »aktiven Stickstoff« ab.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Versuchsanordnung beschrieben, in der es gelang, in stets reproduzierbarer Weise mittels erhitzten Kupfers Stickstoff in hohem Maße sauerstofffrei zu machen.

2. Es wurde festgestellt, daß für bestimmte Drucke in einem bestimmten Temperaturintervall den Dissoziationsverhältnissen des Kupferoxds entsprechend durch Absorption der Sauerstoffspuren das gelbe Nachleuchten beseitigt und durch Zumischung von Sauerstoff wieder hervorgerufen werden kann.

3. An einigen Beispielen (Jod, Schwefel, Natrium, Thalliumchlorid) wurde gezeigt, daß gewisse, von Strutt einer chemisch aktiven Stickstoffmodifikation zugeschriebene Erscheinungen bei Verwendung reinen Stickstoffs ausbleiben, beim Zumischen von Sauerstoff durch den dann leuchtenden Stickstoff aber hervorgerufen werden.

4. Aktivierter Sauerstoff allein bewirkte analoge Erscheinungen.

Um irrtümliche Auslegungen zu vermeiden, möchten wir schließlich noch einmal unsere Stellung in der ganzen Frage dahin präzisieren, daß wir in erster Linie in direktem Widerspruch zu Strutt und den Autoren, die seine Versuche bestätigen zu können glaubten, es durch unsere Versuche für völlig sichergestellt erachten, daß bei fortschreitender Reinigung des Stickstoffs, insbesondere von Sauerstoff, das gelbe Nachleuchten abnimmt und schließlich völlig verschwindet.

Wir halten es vor allem auch nach dem völlig negativen Ergebnis der oben beschriebenen Reaktionsproben für wenig wahrscheinlich, daß sich nach der Struttschen Methode eine chemisch aktive Modifikation des Gases bildet. Die Frage, ob es überhaupt aktiven Stickstoff gibt, wollen wir nicht erörtern.

Auch der vielleicht vom physikalischen Standpunkt aus mögliche Einwurf, daß die Spuren Sauerstoff gewissermaßen als Sensibilisator zur Stickstoff-Aktivierung nötig sind, hat — nach dem Resultat unserer Versuche mit aktiviertem Sauerstoff allein — wenig Aussicht auf Berechtigung.

Wir halten es jedoch nicht für unsere Aufgabe, mit wirklich reinem Stickstoff alle für die Existenz des »aktiven Stickstoffs« angeführten Beweise nachzuprüfen, sondern glauben dies den Forschern überlassen zu müssen, die zuerst dieses Arbeitsgebiet betreten haben.