

rungen erleidet. Diese Veränderungen spiegeln sich in den beiden in das Diagramm ebenfalls eingezeichneten Kurven wider, die nach Ablauf von 1 bzw. 48 Stunden aufgenommen wurden. Die Frage, ob die sich aus diesen Kurven ergebenden Abweichungen auf Umänderungen in der Struktur oder aber auf Zersetzung der Substanz zurückgeführt werden müssen, wurde nicht näher untersucht; im Hinblick auf die neueren Versuche von Stobbe und Nowak¹⁾ über die Aldehyd-phenylhydrazone sei jedoch erwähnt, daß milde Oxydationsmittel, wie Silber- oder Quecksilberoxyd, die Substanz leicht angreifen, wobei sich Stickstoff entwickelt und Produkte entstehen, unter welchen das als Sulfon identifizierte Diphenylsulfid in überwiegender Menge vorhanden zu sein scheint.

Hrn. Dr. Crymble möchten wir auch an dieser Stelle verbindlichst dafür danken, daß er für uns die Absorptionskurven der hier besprochenen Verbindungen aufgenommen hat.

76. A. Koenig und E. Elöd: Zur Frage der Stickstoff-Oxydation bei elektrischen Entladungen. II.: Über die Aktivierung von Stickstoff und Sauerstoff im Gleichstrom-Glimmbogen.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 2. Februar 1914.)

Vor etwa Jahresfrist hat der eine von uns²⁾ die Meinung geäußert, daß die Stickstoff-Oxydation in elektrischen Entladungen wohl als die Folge einer vorausgehenden Aktivierung beider Komponenten anzusehen ist, da weder aktiver Stickstoff mit Sauerstoff, noch Ozon mit gewöhnlichem Stickstoff Stickoxyd liefert. Diese Auffassung, welche derjenigen von Franz Fischer und Hene³⁾, nach welcher es nur auf die Aktivierung des Sauerstoffs ankommen sollte, widersprach, hat eine indirekte Bestätigung durch Versuche erfahren, über die wir vor kurzem Mitteilung gemacht haben⁴⁾. Wir konnten zeigen, daß die von Fischer und Hene zugunsten ihrer Hypothese verwendeten Ergebnisse sich durch eine partielle Durchmischung der Gase im Entladungsgefäß widerspruchslos erklären lassen, und daß unter Vermeidung jeder Durchmischung bei Atmosphärendruck weder Sauerstoff mit elektrisiertem Stickstoff noch Stickstoff mit elektrisiertem Sauerstoff zu reagieren vermag. Die jüngsten Bemerkungen Franz Fischers⁵⁾

¹⁾ B. 46, 2887 [1913].

²⁾ B. 46, 132 [1913].

³⁾ B. 45, 3652 [1912]; 46, 603 [1913].

⁴⁾ B. 46, 2998 [1913].

⁵⁾ B. 46, 4103 [1913].

zu unserer Arbeit, in welchen er sich auf die Arbeit von Tiede und Domcke¹⁾ »Zur Frage des aktiven Stickstoffs« bezieht, lassen jedoch ein völliges Mißverstehen erkennen. Wir möchten deshalb unseren Standpunkt genauer präzisieren, zumal wir jetzt über Versuchsergebnisse verfügen, die, wie wir glauben, eindeutig sind.

Zunächst müssen wir einem Irrtum begegnen, in dem sich wie Tiede und Domcke und mit ihnen Franz Fischer möglicherweise noch andre Fachgenossen befinden. Das goldgelbe Nachleuchten²⁾ mit dem charakteristischen, von Fowler und Strutt³⁾ besonders eingehend studierten Spektrum ist eine Begleiterscheinung des aktiven Stickstoffs, aber nicht ein Beweis für seine Existenz. Bewiesen wird diese durch die Reaktionsprodukte, die aus Stickstoff und andern reaktionsfähigen Stoffen bei Zimmertemperatur entstehen, und deren Bildung (z. B. Blausäure oder Nitride) durch einen Sauerstoff-Gehalt des Gases nicht zu erklären ist.

Gegen diesen von Strutt⁴⁾ erbrachten Beweis konnte anfangs der Einwand erhoben werden, daß vielleicht das zugemischte Gas bis in die Entladungsbahn gelangt sei und dort mit dem Stickstoff reagiert habe, oder daß eine Nebenentladung, deren Auftreten bei Anwendung von Kondensatorfunken, also Hochfrequenz-Entladungen, nicht von der Hand zu weisen war, auf das bereits gemischte Gas wirkte. Eine ganz schwache Nebenentladung bezw. das Eindringen einer Spur von Stickoxyd in den Funken würde, da Stickoxyd durch die Entladung leicht und nahezu quantitativ zerlegt wird, die Reaktion des aktiven Stickstoffs mit Stickoxyd vortäuschen, die nach Strutt etwa nach dem Schema: $N + 2NO = N_2 + NO_2$ bezw. $N + 3NO = N_2 + N_2O_2$ erfolgt. Ebenso könnte man versuchen, die Cyanwasserstoff-Bildung aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen, die Nitridbildung mit Metallen usw. zu erklären, ohne die Möglichkeit einer endlichen Lebensdauer des in der Entladung zweifellos gebildeten aktiven Stickstoffs zuzugeben.

Um diese Bedenken zu beseitigen, haben wir die Aktivierung des Stickstoffs nicht durch Funkenentladungen, sondern durch einen Gleichstrom-Glimmbogen bewirkt, dessen der Pumpe zugewandte Elektrode geerdet war. So war weder Durchmischung noch Nebenentladung zu befürchten.

Die benutzte Versuchsanordnung war die folgende:

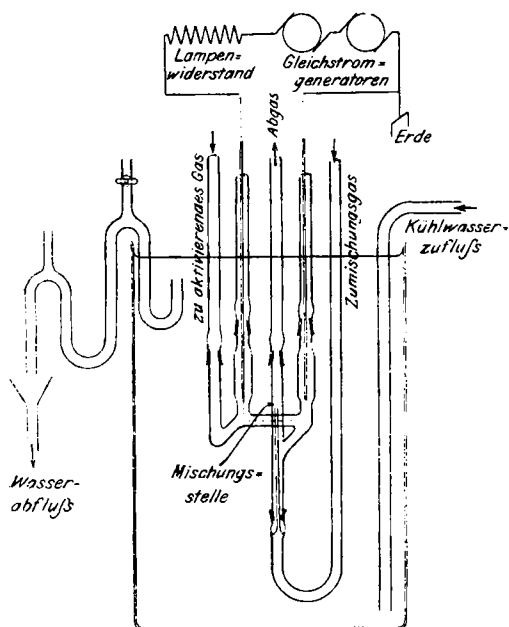
¹⁾ B. 46, 4095 [1913].

²⁾ Bezüglich dieses Leuchtens verweisen wir auf die folgende Mitteilung.

³⁾ Proc. Roy. Soc. London A. 85, 377 [1911].

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London A. 85, 219 [1911], sowie neuere Arbeiten, insbesondere Proc. Roy. Soc. London A. 88, 539 [1913].

Der Stickstoff wurde in üblicher Weise von Kohlensäure, Wasserdampf und Sauerstoff gereinigt¹⁾ und durch ein Strömungsmanometer und Drosselcapillaren²⁾ dem Entladungsgefäß zugeführt. Dieses (vergl. Figur) bestand aus einem 5 mm weiten Quarzglasrohr mit Ansätzen für die Elektroden



und für die Zu- und Ableitung des Gases. Es tauchte in einen wasserdurchflossenen Glasbecher und verfrug, ohne daß das Kühlwasser an seiner Außenwand in zu starkes stoßweises Kochen kam, Stromstärken bis etwa 350 Milliampere und darüber. (Meist wurde mit etwa 60—100 Milliampere gearbeitet.) An das Entladungsgefäß war noch ein T-Ansatz angeschmolzen, an den einerseits eine Düse für Einführung des zuzumischenden Gases³⁾, andererseits das Gasableitungsrohr angesetzt war. Dann folgte ein Saugwindkessel mit an-

geschlossenem Manometer und mit fakultativem Anschluß an eine Quecksilberpumpe Toeplerschen Systems für Entnahme von Gasproben, und schließlich die Saugpumpe für das gesamte Gas, eine Gaedesche Ölkapsel-Pumpe, hinter welcher ebenfalls Gasproben entnommen und analysiert werden konnten⁴⁾. Zur Erhöhung der Elastizität des Apparates und Verringerung der Bruchgefahr waren alle Zuleitungen zum Quarzgefäß ausreichend lang und durch je drei Umbiegungen federnd gemacht.

Die elektrische Anordnung war die bereits in unserer Mitteilung »Zur Frage der Stickstoff-Oxydation bei elektrischen Entladungen«⁵⁾ beschriebene: Stromquelle zwei in Serie geschaltete Gleichstrom-Generatoren zu je 3000 Volt,

¹⁾ Durch Absorptionsgefäße, Tiefkühlung und erhitztes Kupfer.

²⁾ Zur Regulierung der Geschwindigkeit.

³⁾ Die Strömungsgeschwindigkeit des Zumischungsgases wurde wie die des Stickstoffs durch Drosselcapillaren reguliert und durch ein Strömungsmanometer gemessen.

⁴⁾ Bei den Versuchen mit ozonisiertem Sauerstoff war vor die Ölpumpe noch ein Ozon-Zerstörer eingeschaltet, um die Pumpe zu schonen.

⁵⁾ B. 46, 2998 [1913].

Glühlampen-Vorschaltwiderstand zur Aufnahme von etwa 80—90 % der erzeugten elektrischen Energie zwecks Erzielung eines völlig stabil brennenden Glimmbogens zwischen 3 mm starken Eisendrähten als Elektroden.

Der gereinigte Stickstoff sendet beim Durchgang durch den Glimmbogen ein helles, orangegelbes Licht aus, in dessen Spektrum bei etwa 15 mm Hg Druck die erste Bandengruppe (im roten bis grünen Gebiet) stark vorherrscht, und leuchtet so intensiv nach, daß die drei charakteristischen Banden des Nachleuchtens (rot, gelb, grün) auch bei Tageslicht mit einem Taschenspektroskop erkennbar sind. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 5 l pro Stunde, die bei 15 mm Druck in $\frac{1}{2}$ cm weiten Röhren einer linearen Geschwindigkeit von rund 3.5 m pro Sekunde entspricht, geht das helle Nachleuchten weit in die Gasableitungsröhren und ist im verfinsterten Zimmer auch im Saugwindkessel noch deutlich zu sehen. Die Farbe ändert sich mit Abnahme der Helligkeit, sie erscheint anfangs goldgelb, dann ist sie mehr lila, schließlich grau¹⁾. Je niedriger der Gasdruck, desto länger bleibt das Nachleuchten bestehen, doch gibt es ein Optimum für die Helligkeit desselben, das etwa bei 2—8 mm Hg Druck liegt.

Wir haben dem leuchtenden Stickstoff verschiedene Gase zugemischt (N_2 , H_2 , O_2 , H_2O -Dampf, NO , NO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_{12} , ozonis. O_2), haben ihren Einfluß auf das Leuchten beobachtet und auf etwaige Reaktionsprodukte geprüft.

Stickstoff wirkte, wie zu erwarten war, lediglich als Verdünnungsmittel für das leuchtende Gas. Ebenso verhielten sich Wasserstoff, Wasserdampf und überraschenderweise auch Sauerstoff, von dem Strutt angibt, daß er das Stickstoff-Nachleuchten momentan auslöscht, und dessen dem Nachleuchten schädliche Wirkung wir in einer der Strutt'schen ähnlichen Apparatur auch stets beobachtet hatten. Ozonisierter Sauerstoff schien das Leuchten etwas mehr zu schwächen als der Verdünnung entsprochen hätte, jedenfalls war auch hier kein neues Leuchten zu beobachten. Die Prüfung auf Reaktionsprodukte fiel in all den genannten Fällen negativ aus, Wasserstoff lieferte keine erkennbaren Mengen Ammoniak, und weder Sauerstoff noch Ozon gab eine auf Stickoxyd deutende Reaktion. Wasserdampf lieferte weder Ammoniak noch Stickoxyd.

Von den Kohlenwasserstoffen verhielt sich nur das Methan dem aktiven Stickstoff gegenüber indifferent, und auch nur ein durch Verflüssigung und fraktioniertes Absieden chemisch rein erhaltenes Gas²⁾. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Äthylen und Acetylen

¹⁾ Dies ist natürlich nur ein physiologischer Effekt.

²⁾ Ausgangsmaterial war aus Kissármás bezogenes Siebenbürger Naturgas mit 99 % Methan.

dagegen reagierten, wie schon Strutt gefunden hat, sehr energisch mit dem aktiven Stickstoff, das relativ langlebige, gelbe Leuchten verschwand, an der Mischungsstelle der beiden Gase erschien ein lila gefärbtes Flämmchen, das im ganzen sichtbaren Spektralgebiet die Cyanbanden erkennen ließ, und im Gasgemisch war Blausäure nachzuweisen, qualitativ durch die Berlinerblau-Reaktion, quantitativ nach Liebigs Titrationmethode mit Silberlösung. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs von etwa 5 l pro Stunde und einem Druck von etwa 15 mm Hg wurden bei Zumischung von 2—5% Äthylen 0.5—0.6% HCN gefunden, also ungefähr dieselbe Menge, welche Strutt mit seinem durch Funkenentladung aktivierten Stickstoff erhalten hatte.

Sehr merkwürdig war das Verhalten von sorgfältig gereinigtem olefinfreiem Pentan gegen den aktiven Stickstoff: das gelbe Leuchten verschwand, aber die Cyanflamme trat nicht auf. In dem aus der Pumpe austretenden Gas war Blausäure nur spurenweise nachzuweisen, dagegen zeigt die Untersuchung eines durch Kühlung der Gase vor der Pumpe erhaltenen Kondensats die Anwesenheit von Ammoniak¹⁾ und Amylen²⁾ an.

Stickoxyd reagierte mit aktivem Stickstoff in der von Strutt geschilderten Weise, es trat an der Mischungsstelle der beiden Gase ein grünliches Leuchten auf, und durch Kühlung mit flüssiger Luft ließ sich aus dem Gasstrom blaues Stickstofftrioxyd kondensieren.

Mit Stickstoffperoxyd reagierte der aktive Stickstoff anscheinend ebenfalls sehr heftig, das N-Leuchten wurde momentan ausgelöscht, es trat aber nicht die beim NO beobachtete grünliche Lumineszenz auf, sondern eine ganz kurze, schwach blauviolette Flamme. Bei der quantitativen Verfolgung der Reaktion des N mit NO₂ stießen wir auf Schwierigkeiten, insofern als NO₂, durch Verdampfung von reinem farblosem N₂O₄ erhalten, schon für sich im Vakuum unserer Saugpumpe bei Kühlung mit flüssiger Luft ein blaues Kondensat lieferte, somit eine spontane Dissoziation in NO und O₂ bezw. N₂O₃ und O₂ erfahren haben mußte.

Die geschilderten Versuche zeigen, daß nicht nur typisch ungesättigte Stoffe wie Äthylen, Acetylen, Stickoxyd, sondern auch scheinbar gesättigte wie Pentan mit aktivem N zu reagieren vermögen. In letzterem Fall erweist sich der aktive Stickstoff gewissermaßen als

¹⁾ Mit Nesslerischem Reagens nachgewiesen.

²⁾ Mit Mercuriacetat, nach einer von Dr. Tausz-Karlsruhe als sehr zuverlässig und empfindlich erkannten Methode.

ein empfindliches Reagens auf eine geringe, sonst durch kein Mittel erkennbare Dissoziation des Pentans.

Um so rätselhafter mußte danach die Passivität des Sauerstoffs und besonders die des Ozons gegen den aktiven Stickstoff erscheinen. Freilich haben wir hier zu berücksichtigen, daß die Bildung des NO aus seinen Elementen bei gewöhnlicher Temperatur ein stark endothermer, also vergleichsweise unwahrscheinlicher Vorgang ist, während der Übergang des aktiven N in inaktiven N₂ exotherm, freiwillig verläuft. Die Umsetzung des N mit O₃ würde allerdings mit positiver Wärmetönung vor sich gehen, aber wenn der Vorgang der Inaktivierung des N beträchtlich rascher erfolgt als seine Reaktion mit Ozon, wenn mit andren Worten die Aktivität des N gegen sich selbst größer ist als die relative Aktivität der beiden Stoffe, so können keine bestimmbar Mengen wechselseitiger Reaktionsprodukte gefunden werden.

Nun findet aber bei Durchgang elektrischer Entladungen durch Gemische von Stickstoff und Sauerstoff tatsächlich eine partielle Verbindung beider statt, und zwar unter Umständen zu einem so hohen Betrage, daß er sich rein thermisch (aus der Temperatur des Gases und der Gleichgewichtskonstante der Reaktion) gar nicht erklären läßt¹⁾.

Es bleibt uns somit nur die Möglichkeit der Annahme, daß der in elektrischen Entladungen erzeugte aktive Sauerstoff eine Aktivität gegenüber Stickstoff besitzt, welche die des Ozons noch übertrifft. Die Beobachtung des Nachleuchtens in reinem Sauerstoff führte uns auf die richtige Spur und vermittelte die Erkenntnis, daß eine von Ozon verschiedene aktive Sauerstoff-Modifikation auch außerhalb der Entladung kurze Zeit existenzfähig ist.

Wird reiner (trockner, ozonfreier) elektrolytischer Sauerstoff unter vermindertem Gasdruck (1—20 mm Hg) elektrischen Entladungen ausgesetzt, so zeigt er beim Verlassen der bläulich-weißen Entladungsbahn ein schwaches, blaugrünes Nachleuchten, das von viel kürzerer Lebensdauer ist als das helle, goldgelbe Leuchten im reinen Stickstoff oder das gelbgrüne Nachleuchten von N-haltigem Sauerstoff.

Wir haben nun unter Benutzung des oben beschriebenen Apparates Sauerstoff unter geeignetem Minderdruck der Einwirkung eines Gleichstrom-Glimmbogens ausgesetzt und dem nachleuchtenden Gas Stickstoff zugemischt, der aus einem gleichen Apparate kam, durch einen Glimmbogen gleicher Stromstärke aktiviert war und ebenfalls noch

¹⁾ Vergl. Haber und Koenig, Z. El. Ch. **13**, 725 [1907]; **14**, 689 [1908]; Haber, Koenig und Platou, Z. El. Ch. **16**, 789 [1910].

leuchtend bis zur Mischungsstelle gelangte. Beide Bogen waren in Serie geschaltet, ihre der Mischungsstelle benachbarten Elektroden waren geerdet, so daß keine Nebenentladung durch das gemischte Gas gegen die Pumpe zu befürchten war. Daß in den Entladungsgefäßen selbst sich nur die reinen Gase befanden, ergibt sich daraus, daß bei Ausschaltung des einen oder andren Bogens (durch Kurzschließen der Elektroden) selbst bei längerem Durchleiten das aus der Pumpe austretende Gas das Grieb-Ilosvaysche Reagens¹⁾ nicht rötete, also keine nachweisbaren Spuren von Stickstoffoxyden enthielt. Brannten dagegen beide Bogen, so fand deutlich eine Reaktion statt: das Leuchten beider Gase wurde ausgelöscht, und im gemischten, aus der Pumpe austretenden Gas war Stickoxyd an der intensiven, schon nach kurzer Dauer des Versuches auftretenden Rotfärbung des Reagens zu erkennen.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Aus den im Vorstehenden kurz skizzierten Versuchen²⁾ ergibt sich, daß auch außerhalb der Bahn der elektrischen Entladung Stickstoff und Sauerstoff bei niedriger Temperatur nachweisbare Mengen von Stickoxyd zu bilden vermögen, demnach als aktiviert anzusehen sind. Der durch die Stoßionisation in der Entladung erzeugte aktive Zustand geht beim Stickstoff, wie Strutt gefunden hat, langsamer zurück als die Ionisierung, das Gas behält eine zeitlang eine auffallend hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber andren aktiven Stoffen. Beim Sauerstoff liegen die Verhältnisse komplizierter, weil der molekulare Sauerstoff durch den aktiven (ob elektrisch geladenen oder ungeladenen atomistischen, muß vorläufig unentschieden bleiben) zu Ozon oxydiert werden kann. Ist einmal aller aktiver Sauerstoff in Ozon oder gewöhnlichen Sauerstoff übergegangen, so vermag er mit aktivem Stickstoff nicht mehr anders zu reagieren, als daß er, wie schon Strutt angibt, dessen Übergang in gewöhnlichen Stickstoff katalytisch beschleunigt.

¹⁾ α -Naphthylamin und Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung; ermöglicht nach Ilosvay (Bl. [3] 2, 317 [1889]) den Nachweis von salpetriger Säure in Wasser in einer Verdünnung von 1:2.10⁹.

²⁾ Eine ausführlichere Beschreibung derselben soll an andrer Stelle erfolgen.