

77. A. Koenig und E. Elöd: Zur Frage des Stickstoff-Nachleuchtens.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 2. Februar 1914.)

Die Beantwortung der Frage nach der Natur des Nachleuchtens in Stickstoff nach Durchgang elektrischer Entladungen, die schon mehrfach den Gegenstand physikalischer wie auch chemischer Untersuchungen gebildet hat, ist letztmals von chemischer Seite durch E. Tiede und E. Domcke¹⁾ versucht worden. Diese finden, daß unterhalb eines gewissen, allerdings sehr geringen Sauerstoffgehaltes der Stickstoff die Fähigkeit des Nachleuchtens verliert, und sie glauben deshalb, daß für die in Frage stehende Lumineszenz der Sauerstoff wesentlich ist.

So plausibel die Tiedeschen Versuche auf den ersten Blick erscheinen mögen, so müssen wir ihnen doch mit Bezugnahme auf die experimentell nachgewiesene Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffes²⁾ eine Deutung geben, welche der von Tiede und Domcke mit großer Bestimmtheit ausgesprochenen gerade entgegengesetzt ist.

Ehe wir das in Frage stehende experimentum crucis besprechen, welches wir einer gewissenhaften Nachprüfung unterzogen haben, möchten wir erwähnen, daß wir in Fortführung unserer an anderer Stelle³⁾ kurz wiedergegebenen Versuche dem durch erhitztes Kupfer von Sauerstoff möglichst befreiten Stickstoff noch bei Atmosphärendruck durch einen Glimmstrom in Kaliumdampf von etwa 200° Temperatur⁴⁾ und darauffolgende Tiefkühlung und Filtration die letzten Spuren Sauerstoff so weit entzogen, daß in der Strahlung der Entladung die sogenannte dritte Gruppe des Stickstoff-Bandenspektrums im kurzwelligen Ultraviolett fast zum Verschwinden gebracht wurde. (Dieser Teil des Spektrums ist der schärfste Indicator auf Sauerstoff- bzw. Stickoxyd-Spuren in Stickstoff, er ist nur bei längerer Behandlung des Gases mit erhitztem Alkalimetall völlig zu beseitigen.) Stickstoff, der diese spektroskopische Probe auf Sauerstoff-Freiheit bestand, leuchtete bei Drucken von etwa 1—20 mm

¹⁾ B. 46, 4096 [1913].

²⁾ Vergl. die von Tiede und Domcke zitierten Arbeiten Strutts, sowie auch die voranstehende Mitteilung.

³⁾ Ph. Z. 14, 165 [1913].

⁴⁾ Eine von Gehlhoff (Verh. d. Phys. Ges. 18, 271 [1911]) empfohlene Reinigungsmethode, die auch Tiede und Domcke gelegentlich verwendet haben.

Hg prächtig nach, ja die Intensität des Leuchtens schien nach Inbetriebsetzen der Kaliumzelle noch ein wenig zuzunehmen.

In der elektrischen Entladung wird Stickstoff aktiviert, er wird in der Kaliumzelle, wenn auch langsamer als der Sauerstoff, unter Nitridbildung verbraucht, und bei genügend langsamem Durchleiten durch die Kaliumzelle bleiben von einem Gasgemenge nur die Edelgase übrig¹⁾. Auch außerhalb der Entladungsbahn ist in Stickstoff ein Teil des Gases kurze Zeit noch chemisch reaktionsfähig, also »aktiv«, er greift z. B. Quecksilber sofort unter Nitridbildung an. Diesbezügliche, bisher unveröffentlichte Versuche, die wir im vergangenen Sommer in Gemeinschaft mit E. Szöllösi ausgeführt haben, lieferten den einwandfreien Nachweis, daß diese Nitridbildung im nachleuchtenden Stickstoff erfolgt, ohne daß Quecksilber bis in die Entladungsbahn selbst gelangt.

Diese Reaktion des aktiven Stickstoffes mit Quecksilberdampf findet unter Verschwinden des gelben Nachleuchtens und kurzem Aufblitzen von grünlichem Quecksilberlicht statt. Dem Stickstoff von vornherein beigemischt, verhindert Quecksilberdampf das Auftreten des gelben Leuchtens, das Gas leuchtet entweder gar nicht oder nur im Quecksilberlicht nach. Daß auch Alkalimetaldämpfe das Stickstoff-Nachleuchten beeinträchtigen, hat vor fast acht Jahren K. v. Mosengeil²⁾ in einer von Tiede und Domcke nur kurz erwähnten und leider zu wenig berücksichtigten Arbeit gezeigt. Wird Stickstoff in einer geschlossenen Glasapparatur durch elektrolitisch eingeführtes Natrium von Sauerstoffspuren befreit, so leuchtet er wohl nach, wenn sich das Natrium in einem seitlichen Ansatzgefäß, nicht aber, wenn es sich im Entladungsgefäß selbst befindet.

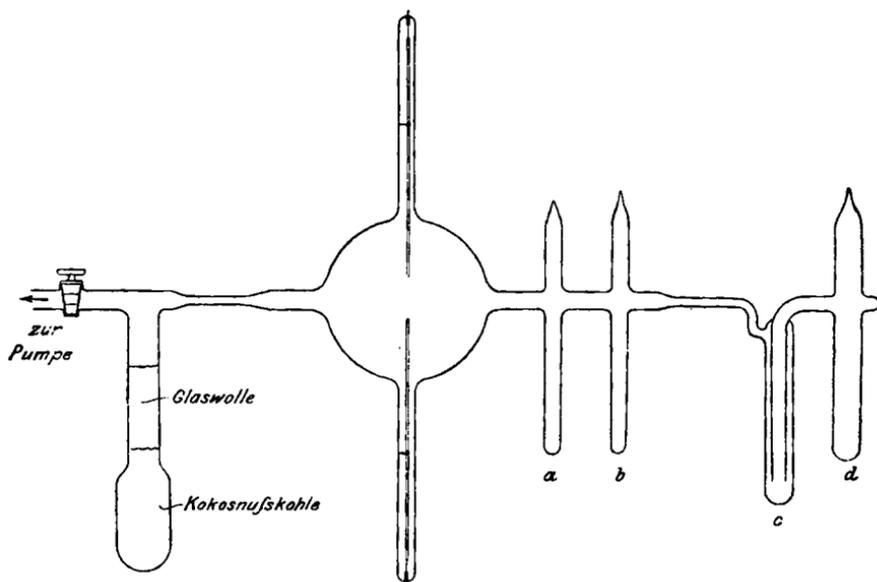
Es war uns auf Grund des Vorstehenden mehr als wahrscheinlich, daß die Resultate von Tiede und Domcke, ebenso wie die vor ihnen von F. Comte³⁾ erhaltenen ihre Erklärung durch die Annahme finden, daß sie wohl Sauerstoff, aber nicht Metall Dampf aus ihrem Stickstoff praktisch quantitativ entfernen konnten.

Um uns darüber Gewißheit zu verschaffen, haben wir den von Tiede und Domcke als besonders beweiskräftig angesehenen Versuch genau der Beschreibung entsprechend reproduziert, bei dem in kleiner, geschlossener Glasapparatur Stickstoff aus Alkali- oder Erdalkalimetall-azid entwickelt und durch eine Gaedesche Quecksilber-Hochvakuumpumpe abgesaugt wird, und dem durch Erhitzen von

¹⁾ Vergl. Gekkhoff, loc. cit.

²⁾ W. [4] 20, 833 [1906]. ³⁾ Ph. Z. 14, 74 [1913].

Kaliumpermanganat oder Silberoxyd Sauerstoff in geringer Menge beigemischt werden kann. Außer den von Tiede und Domcke bevorzugten Entladungsgefäßen mit Platinelektroden haben wir auch, wie Abbildung zeigt, solche der von uns vielfach erprobten Form mit langen Aluminiumelektroden verwendet, die gegenüber den kurzen Platindrähten den Vorzug haben, fast gar nicht zu zerstäuben und



- a = Kaliumpermanganat (O_2 -Entwicklung). b = Quecksilber.
 c = Kühlbares Glaswollefilter (für Metallstaub). d = Azid (N_2 -Entwicklung).

eine viel größere Strombelastung ohne Gefährdung des Glasgefäßes zuzulassen¹⁾. Das Azid-Zersetzungsgefäß war unter Vermeidung des als Quelle für Quecksilberdampf verdächtigen ungefetteten, mit Quecksilber gedichteten Schliffes mit dem übrigen Apparat verschmolzen; es war wie bei Tiede und Domcke mit einer kühlbaren Filtrationsvorlage versehen. An das zum Entladungsgefäß führende Rohr waren zwei Ansätze angeschmolzen, der eine für reinstes Kaliumpermanganat als Sauerstoffentwickler, der andre für einen Quecksilbertropfen zur

¹⁾ Eine dauernde Gasabgabe aus den Al-Elektroden, die störend gewirkt hätte, haben wir nicht beobachtet. Wohl aber absorbieren sie relativ viel Hg-Dampf, und dies ist wohl der Grund, weshalb Tiede und Domcke bei Anwendung von Al das Nachleuchten nicht ganz zum Verschwinden bringen konnten.

Beobachtung des Einflusses von Quecksilberdampf auf die Entladung und das Nachleuchten; in beiden befand sich Glaswolle zur Filtration von Staub bezw. Nebel. Zum Evakuieren des Apparates verwendeten wir eine Gaedesche Quecksilberpumpe, sowie nach Dewars¹⁾ Methode ein mit Kokosnuß-Kohle gefülltes Rohr, das durch flüssige Luft gekühlt wurde. Zu einigen Versuchen verwendeten wir schließlich eine Gaedesche Molekularluftpumpe, die bekanntlich ohne dampfliefernde Sperrflüssigkeit die höchsten Vakua zu erreichen gestattet²⁾.

Vor dem Einbringen der gasliefernden Substanzen wurde der geschlossene Apparat zunächst durch allseitiges Erhitzen und dauerndes Absaugen möglichst entgast. Erst als nach Abstellen der Pumpe der minimale Gasdruck sich nicht mehr änderte, was an dem Gleichbleiben der nur mit sehr hoher Spannung übergehenden Entladung zu erkennen war³⁾, und das Spektrum der Röhre außer dem von der Kathodoluminescenz des Glases herrührenden, kontinuierlichen Grund nur ganz schwach die Hg-Linien sowie infolge einer Wirkung der Kathodenstrahlen auf das Glas die gelbe Na-Linie zeigte, wurde der Apparat für rein angesehen. Er wurde dann mit Stickstoff, der nach der üblichen Kupferreinigungsmethode von Sauerstoff befreit war, aufgefüllt, dann wurden die Füllstutzen geöffnet und die gasliefernden Substanzen (Azid, Permanganat und Quecksilber) eingefüllt. Nun wurde das Erhitzen und Evakuieren des Apparates wiederholt, bis alles an den Glaswänden, den Elektroden und der Kokosnußkohle okkludierte Gas ausgetrieben war, und dann ganz langsam der das Azid enthaltende Rohrstutzen durch ein Paraffinbad angewärmt. Sofort erschienen im Spektrum der Entladung die rote und die blaugrüne Wasserstofflinie als Zeichen einer Spur Feuchtigkeit, die dem Azid anhaftete. Nach etwa einer halben Stunde, während welcher die Temperatur des Paraffinbades auf etwa 110° gestiegen war, waren die Wasserstofflinien aus dem Spektrum der Entladung verschwunden, und das Vakuum war wieder fast so gut wie vor dem Erhitzen, das Azid konnte also jetzt als völlig trocken angesehen werden. Wurde stärker erhitzt, so begann eine deutliche Stickstoff-Entwicklung, erkennbar an der Änderung des Entladungslichtes und seines Spektrums, doch herrschten im Falle des Absaugens mit der Quecksilberpumpe die Hg-Linien anfangs noch stark vor. Das Gas zeigte keinerlei Nachleuchten. Nun wurde die Verbindung mit der Pumpe unter-

¹⁾ Chem. N. 97, 4 [1908].

²⁾ Ph. Z. 18, 864 [1912]. W. [4] 41, 337 [1913].

³⁾ Beim Absaugen mit der Molekularluftpumpe wurde das Vakuum undurchschlagbar.

brochen, und durch Tiefkühlung des die Kohle enthaltenden Rohres mit flüssiger Luft weiter gesaugt. Solange der Rohrstutzen mit dem Quecksilbertropfen sich auf Zimmertemperatur befand, blieb das Stickstoffnachleuchten aus; wurde er dagegen mit Kohlensäure-Kältemischung oder besser mit flüssiger Luft gekühlt, so trat ein schwaches Nachleuchten auf. Dieses verschwand sofort, als bei Erreichung einer höheren Temperatur die Zersetzung des Azids lebhafter wurde und im Licht der Entladung die dem Metall des Azids (K, Ca, Ba) entsprechenden Spektrallinien auftraten. Wurde jetzt durch Entfernen des Paraffinbades die Stickstoff-Entwicklung und durch Abschmelzen von dem Kohlegefäß bzw. der Pumpe das Absaugen unterbrochen, so trat nach kurzem Betrieb der Funkenentladung allmählich das Stickstoffnachleuchten auf und erreichte schließlich eine ansehnliche Helligkeit¹⁾, doch war seine Lebensdauer vergleichsweise gering (etwa 2—5 Sekunden). Nun erhitzen wir den Rohrstutzen mit dem Permanganat. Anfangs entwickelte dieser keinen Sauerstoff, sondern, wie das Spektrum des Entladungslichtes zeigte, Quecksilber, das wohl bei Beginn des Versuches dorthin destilliert war, und das Nachleuchten des Stickstoffes wurde wieder ausgelöscht. Bei weiterem Erhitzen kam nun Sauerstoff, die Hg-Linien im Spektrum der Entladung verblaßten, das Nachleuchten trat auf, entwickelte sich zur vollen Stärke und verschwand schließlich wieder, als der Sauerstoffgehalt des Gases zu groß wurde. Erwärmte man jetzt das mit Quecksilber beschickte Rohrstück, so konnten die beschriebenen Erscheinungen in entgegengesetzter Reihenfolge durchlaufen werden. Erst trat also das Nachleuchten auf, erreichte ein Maximum und verschwand wieder, sowie die Hg-Linien im Spektrum erschienen. Dieser Versuch ließ sich beliebig oft wiederholen, immer mit dem gleichen Ergebnis.

Wenn wir nun diese Beobachtungen, welche mit denen von Tiede und Domcke völlig in Einklang stehen, zu deuten versuchen, so finden wir keine andere Erklärung als diese: das Nachleuchten des Stickstoffs wird schon durch sehr geringe Spuren von Metalldämpfen oder auch Metallstaub stark beeinträchtigt, einmal infolge Reaktion des Stickstoffs mit dem Metaldampf bzw. -staub, sodann weil Metaldampf infolge seiner besonders leichten Ionisierbarkeit relativ stärker als Stickstoff sich an der

¹⁾ Nur bei Anwendung von Aluminiuelektroden. Mit Platinelektroden, die bei kräftigeren Funkenentladungen sehr stark zerstäubten, war das Spektrum der Funkenbahn wie auch der Aureole unrein, es enthielt immer Metalllinien; die Dauer des Nachleuchtens betrug nur Bruchteile einer Sekunde.

Stromleitung beteiligt und so den Aktivierungsgrad des Stickstoffs von vornherein herabsetzt. Behandelt man eine Zeitleitung das Gas mit der Funkenentladung und läßt dem entstandenen Metallnitrid Zeit, sich abzusetzen, oder fügt man Sauerstoff zu, der das Metall oxydiert, so bleibt der aktive Zustand des Stickstoffs länger bestehen, und das Nachleuchten ist gut sichtbar. Starke Erwärmung des Entladungsgefäßes nach längerem Stromdurchgang schwächt das Leuchten, da die Dampfspannung und Dissoziation des abgesetzten Quecksilberoxyds dann größer ist. Die größte Helligkeit und längste Dauer des Nachleuchtens beobachtet man nur bei völligem Ausschluß von Quecksilberdampf in reinem Azidstickstoff von nicht zu geringer Dichte, wenn dessen geringer Gehalt an Metalldampf in Form von Nitrid sehr kleiner Dissoziationsspannung oder als Oxyd bereits niedergeschlagen ist.

Schließlich mag noch hervorgehoben werden, daß die rein subjektive Beobachtung des Nachleuchtens um so leichter ist, je größere Dimensionen der Apparat hat, und daß der Gasdruck sowie die Art und Stärke der Entladung wesentlich ist für die Intensität des Nachleuchtens. Das schwache Leuchten, das wir bei Anwendung starker Kondensatorfunken in dem quecksilberfreien, frisch aus Azid entwickelten Stickstoff beobachteten, verschwand sofort, wenn wir die Entladungsstromstärken herabsetzten.

Daß die besprochenen Einflüsse und Reaktionen auch bei den Versuchen von Tiede und Domcke möglich waren bzw. stattgefunden haben müssen, steht für uns außer Zweifel. Die genannten Autoren geben an, daß das Eindringen von Kalium- oder Bariumdampf in das Entladungsgefäß »den normalen Verlauf« ihrer Versuche nicht beeinträchtigte. Außerdem konnte, ganz abgesehen von dem mit Quecksilber gedichteten Verbindungsschliff, bei dem jedesmaligen »Hochpumpen« Quecksilberdampf aus der Gaede-Pumpe durch das sehr kurze Verbindungsrohr in ihren Apparat hineindiffundieren, wogegen eine mit Goldblatt gefüllte Vorlage, wie wir uns selbst überzeugen konnten, durchaus keinen sicheren Schutz bieten konnte, da das Goldblatt den Quecksilberdampf zu langsam absorbiert. Diese Versuche beweisen also nichts gegen die Aktivierbarkeit des Stickstoffs, vielmehr erfahren sie gerade auf Grund dieser Aktivierbarkeit eine einfache, chemisch verständliche Deutung.

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

Es wurde gezeigt, daß das Nachleuchten in Stickstoff nach Durchgang elektrischer Entladungen auch bei äußerster Reinigung des Gases von Sauerstoffspuren unvermindert auftritt, sofern das Gas von

Metалldampf frei bleibt, daß letzterer dagegen auch in sehr geringer Konzentration infolge Reaktion mit dem Stickstoff das Nachleuchten schwächt bzw. auslöscht. Sauerstoff, der das Metall oxydiert, wirkt deshalb bei metallhaltigem Stickstoff zunächst im Sinne einer Verstärkung des Nachleuchtens, aber nur solange, als er selbst bei dieser Reaktion verbraucht wird; ein Überschuß schwächt das Leuchten oder beseitigt es ganz.

Alle diese Erscheinungen sind mit der Annahme einer Aktivierbarkeit des Stickstoffs durchaus verträglich; ein zureichender Grund, diese Vorstellung wieder aufzugeben, besteht unseres Erachtens nicht.

Für die Überlassung reicher Institutsmittel zu diesen beiden Untersuchungen sowie für manchen wertvollen Rat möchten wir den HHrn. Geh. Rat Prof. Dr. Engler und Prof. Dr. Bredig unseren wärmsten Dank aussprechen.

Nachschrift. Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ nehmen Tiede und Domcke nochmals das Wort zur Frage des aktiven Stickstoffs. Die Ergebnisse ihrer Versuche mit Bomben-Stickstoff, aus dem sie durch erhitztes Kupfer den Sauerstoff entfernen, lassen sich nach obigen, wie eine Betrachtung ihrer Versuchsanordnung ergibt, durch die Wirkung des Quecksilberdampfes ungezwungen erklären, der von der Pumpe und dem vor dem Entladungsgefäß angebrachten Manometer geliefert wird. Bedauerlich ist, daß die genannten Autoren auf die so notwendige spektroskopische Kontrolle der Phänomene ganz verzichtet haben; sie hätten sich sonst mit Leichtigkeit davon überzeugen können, daß ihr Stickstoff nicht »rein« war, sondern Metалldampf enthielt. Was die von ihnen zitierte Arbeit von Warburg²⁾ »über leuchtenden elektrischen Wind« in Stickstoff von Atmosphärendruck betrifft, so ist die dort erwähnte Beobachtung des Natriumspektrums im negativen Glimmlicht ein Fingerzeig dafür, weshalb in dem mit Natrium gereinigten Stickstoff der leuchtende Wind ausblieb; es handelt sich auch dort wie in unserem Falle um die gleiche, das Stickstoff-Nachleuchten verhindernde Wirkung von Metалldampf.

¹⁾ B. 47, 420 [1914].

²⁾ W. [4] 10, 180 [1903].