

Mitteilungen.

115. H. B. Baker und R. J. Strutt: Über die aktive Modifikation des Stickstoffs.

(Eingegangen am 13. Februar 1913.)

Mit dem »aktiven Stickstoff« beschäftigt sich eine vor kurzem in den »Berichten« veröffentlichte Abhandlung von E. Tiede und E. Domcke¹⁾. Im Gegensatz zu dem einen von uns (Strutt), schließen die genannten Verfasser, daß sich das »Nachleuchten« des aktiven Stickstoffs nicht beobachten läßt, sobald das zu den Versuchen benutzte Gas absolut frei von Sauerstoff ist. Nun hat aber der eine von uns²⁾ nachgewiesen, daß Stickstoff, der durch lange andauerndes Stehen über kaltem Phosphor praktisch vollkommen von Sauerstoff befreit worden ist bezw. höchstens 1 Tl. Sauerstoff in 100000 Tln. des Gases enthält, doch noch das Nachleuchten des »aktiven Stickstoffs« zu zeigen vermag. Tiede und Domcke gehen hierauf nicht weiter ein, sondern setzen sich über diese Tatsache mit der Bemerkung hinweg, sie müßten auf Grund ihrer eigenen Versuche annehmen, daß Phosphor kein geeignetes Mittel sei, um Stickstoff von den letzten Spuren Sauerstoff zu befreien. Im übrigen stützen sie ihre Auffassung, daß aktiver Stickstoff überhaupt nicht existiere, im wesentlichen auf ein neues, von ihnen selbst ausgeführtes Experiment: Sie stellen den von ihnen benutzten Stickstoff durch Erhitzen von Barium- oder Kaliumazid in einem Röhrchen dar, welches an das Entladungsrohr angeschmolzen ist; letzteres wird zunächst vollkommen leer gepumpt und dann noch mehrmals mit dem sich entwickelnden Stickstoff ausgespült. Auf diesem Wege erhielten sie schließlich ein Gas, welches das Nachleuchten nicht mehr zeigte, diese Erscheinung aber sofort wieder aufwies, sobald ihm eine geringe Menge Luft oder Sauerstoff zugemischt wurde.

Wir haben nun diesen Versuch mehrfach wiederholt, und zwar unter Beobachtung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln, sind aber stets zu dem gerade entgegengesetzten Ergebnis gekommen. Als Stickstoff-Quelle benutzten wir Kaliumazid, das aus Kahlbau'schem Natriumazid hergestellt worden war, und zwar in der Weise, daß wir aus der Lösung dieses Salzes zunächst das unlösliche Silberazid abschieden, letzteres dann mit der äquivalenten Menge Salzsäure zerlegten, und die so gewonnene freie Stickstoffwasserstoffsäure nunmehr

¹⁾ B. 46, 4095 [1913].

²⁾ Proc. Roy. Soc., Serie A, 88, 539 [1913].

mit Kalilauge absättigten. Um es von okkludiertem Wasser zu befreien, wurde das zur Stickstoff-Entwicklung bestimmte Kaliumsalz jedes Mal zunächst geschmolzen. Unser Apparat stimmte in allen wesentlichen Teilen mit dem von Tiede und Domcke überein. Bei einigen Experimenten wurde ein Quecksilber-Heberbarometer angeschmolzen, mit dessen Hilfe man den im Apparat herrschenden Druck feststellen konnte; meist aber sah man hiervon ab und begnügte sich damit, den Druck aus dem Charakter der Entladung zu schätzen. In einem Falle diente durch flüssige Luft gekühlte Holzkoble zur Absorption der letzten Gasreste, nachdem der Apparat zuvor mittels einer Gaede-Pumpe ausgepumpt worden war. Hierbei wurden die Gefäßwände einige Zeit erwärmt und die Platin-Elektroden bis zur Rotglut erhitzt, so daß keine Gase mehr okkludiert sein konnten. Daß der Apparat dicht war, ergab sich daraus, daß er das Röntgenstrahlen-Vakuum mehrere Stunden hindurch aufrecht erhielt. Nach diesen Vorbereitungen wurde mit dem Erwärmen des Kaliumazids begonnen, wobei man den Druck auf 40 mm ansteigen ließ, während die Entladung andauernd zwischen den Elektroden übergang. Der Apparat wurde dann so weit ausgepumpt, daß die Entladung aufhörte, und hierauf von neuem mit Stickstoff bis zu 40 mm Druck gefüllt. Dies wurde viermal wiederholt; dabei war in keinem Augenblick — vorausgesetzt, daß genügend Stickstoff vorhanden war, um die Entladungen zu ermöglichen — irgend welche Verminderung in der glänzenden Erscheinung des Nachleuchtens zu bemerken. Bei einem andren Versuch wurde der Apparat aus Jenaer Hartglas hergestellt, so daß seine Wände während des Leerpumpens etwas stärker erhitzt werden konnten und dadurch eine noch bessere Entfernung okkludierter Gasreste gewährleistet erschien. Bei diesem Versuch, bei welchem weit größere Mengen Stickstoff als sonst zum Ausspülen des Apparates verwendet wurden, hinterblieb dementsprechend auch eine wesentlich größere Menge von metallischem Kalium, das jedoch während der ganzen Dauer des Versuchs vollkommen blank erschien. Und trotzdem trat das Leuchten stets auf, so lange die Entladung übergang.

Bei einem andren Versuch wurde die flüssige Legierung von Kalium und Natrium in den Apparat hineingegeben und die Vakuum-Entladungsröhre, nach voraufgehendem gründlichem Ausspülen und Erwärmen, mit verdünntem Stickstoff gefüllt und zugeschmolzen. Als man dann die Entladung übergehen ließ, trat das Nachleuchten wiederum auf und ließ sich auch noch nach Verlauf von 21 Tagen wahrnehmen. Die flüssige Legierung lag in einer Vertiefung am Boden des Rohres in Form eines Tropfens, dessen Oberfläche wie ein Spiegel glänzte.

Da das Gas vollkommen freien Zutritt zu der Legierung hatte, so kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß unter diesen Umständen eine praktisch vollständige Entfernung des Sauerstoffs aus dem in der Röhre vorhandenen Gase eingetreten sein muß. Der betreffende Apparat steht übrigens hier in arbeitsfähigem Zustande bereit, und wir würden uns freuen, ihn einem jeden, der sich für die weitere Entwicklung der Angelegenheit interessiert, vorführen zu dürfen.

Aus den voranstehend mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich ohne weiteres, daß es uns absolut unmöglich gewesen ist, auch nur die geringste Bestätigung der Auffassung zu gewinnen, daß Sauerstoff gegenwärtig sein muß, wenn das Nachleuchten des Stickstoffes eintreten soll. Aber selbst wenn hierfür — obwohl wir dies mit aller Energie in Abrede stellen — doch geringe Quantitäten Sauerstoff erforderlich sein sollten, so würde dadurch trotzdem nicht im geringsten der Beweis für die Existenz des aktiven Stickstoffs erschüttert sein, wie dies Tiede und Domcke anzunehmen scheinen. Denn es bedarf gar keiner näheren Erörterung, daß das hier behandelte Nachleuchten niemals als Beweis für das Vorhandensein von »aktivem Stickstoff« hingestellt worden ist. Der wahre Grund für die Annahme, daß es einen »aktiven Stickstoff« geben müsse, ist nämlich der, daß der aus der Vakuumröhre austretende Gasstrom, obwohl er ganz kalt ist, durch eine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet erscheint, und z. B. beim Einleiten in wasserstoff-haltige organische Verbindungen Blausäure bildet. Gewöhnlicher Stickstoff, mag er nun Spuren Sauerstoff enthalten oder nicht, würde hierzu doch sicherlich nicht imstande sein!

Wir hegen zwar die feste Überzeugung, daß der bei Reaktionen dieser Art wirksame Stoff lediglich aus Stickstoff besteht, wollen aber nunmehr einmal für einen Augenblick annehmen, daß er auch Sauerstoff enthält. Wieviel Sauerstoff Tiede und Domcke für erforderlich halten, wissen wir allerdings nicht, doch scheinen sie zu glauben, daß bereits eine mäßig durchgreifende Reinigung des Bomben-Stickstoffs, der anfänglich ungefähr 1 % Sauerstoff oder auch etwas weniger zu enthalten pflegt, das Auftreten der Erscheinung nicht verhindert. Wir wollen nun einmal voraussetzen, der verwendete Stickstoff enthalte 1 Tl. Sauerstoff in 1000 Tln. des Gases. Wie wir durch direktes Titrieren der entstandenen Blausäure nachweisen konnten, läßt sich ungefähr 1 % des gesamten, durch den Apparat hindurchgehenden Stickstoffs in den aktiven Zustand überführen. Mit andren Worten also: Der zur Bildung von Blausäure fähig gewordene Stickstoff erscheint unter allen Umständen seiner Menge nach

zehnmal so groß, wie die Gesamtmenge des als vorhanden gedachten Sauerstoffs. Wenn wir aber zur Erklärung der aktiven Eigenschaften des Gases annehmen wollten, es handle sich hierbei um eine Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff, so würden dementsprechend nur Moleküle wie $N_{10}O$ oder (noch wahrscheinlicher) gar $N_{100}O$ in Betracht kommen können. Wir glauben jedoch nicht, daß eine Hypothese dieser Art bei den Chemikern irgend welchen Anklang finden dürfte.

Alles in allem glauben wir also nicht, daß Sauerstoff dazu notwendig ist, damit das Nachleuchten des Stickstoffes zustande kommt. Hiergegen scheinen uns nämlich die folgenden Gründe zu sprechen: 1. es ist festgestellt, daß kalter Phosphor bei genügend langer Einwirkung den Sauerstoff praktisch vollkommen aus dem Stickstoff entfernt, und daß so vorbehandelter Stickstoff trotzdem noch das Nachleuchten zeigt; 2. im Gegensatz zu Tiede und Domcke finden wir, daß auch aus Kaliumazid entwickelter Stickstoff das Nachleuchten vollkommen deutlich zeigt; 3. nach unseren Beobachtungen gibt auch Stickstoff, der lange Zeit in der Entladungsröhre über der flüssigen Kalium-Natrium-Legierung gestanden hat, die Erscheinung des Nachleuchtens; 4. selbst wenn die von uns in ihrer Berechtigung bestrittene Behauptung wahr wäre, daß ein gewisser Sauerstoff-Gehalt für das Zustandekommen des Nachleuchtens notwendig ist, so bliebe doch immer noch die nicht abzuleugnende Tatsache bestehen, daß ein Gas erhalten worden ist, welches schon in der Kälte mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Blausäure reagiert. Wenn nun dieses Gas aber trotz alledem kein »aktiver Stickstoff« sein soll, als was ist es dann aufzufassen?

Zum Schluß sei noch besonders betont, daß jeder der beiden Verfasser dieser Mitteilung unabhängig von dem andren die volle Verantwortung für die im Voranstehenden geschilderten Versuche übernimmt.

London. Imperial College of Science and Technology.