

**5. Über die Oxydation des Stickstoffs
bei der Wirkung der stillen Entladung auf die
atmosphärische Luft;
von E. Warburg und G. Leithäuser.**

IV.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 44. Es ist bekannt, daß die teilweise Ozonisierung des Luftsauerstoffs durch die stille Entladung von einer teilweisen Oxydation des Luftstickstoffs begleitet ist, und daß die zweite Wirkung unter Umständen eine hemmende Wirkung auf die erste ausübt. So wurden wir durch unsere Arbeiten über die Ozonisierung der Luft veranlaßt, auch die genannte Begleiterscheinung dieses Vorganges in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, und zwar stellten wir uns zunächst die Aufgabe, die ganze oxydierte Stickstoffmenge zu messen, ohne die Art des gebildeten Stickoxyds in Betracht zu ziehen.

§ 45. Die Lösung dieser Aufgabe wird erleichtert durch die Tatsache, daß die nitrosen Gase, welche den Entladungsapparat verlassen, *in Gegenwart von Ozon* von verdünnter Natronlauge (2 g NaOH im Liter) leicht absorbiert werden, und zwar genügt hierzu eine mit dieser Natronlauge beschickte Vorlage der I, § 3 beschriebenen Art. Daß die Absorption eine vollständige war, ergab sich daraus, daß in einer zweiten hinter die erste gesetzten gleichen Vorlage kein Stickstoff mehr gefunden ward.

Der Inhalt der Vorlage wurde nach dem Versuch in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand, während die Schale auf Eis stand, mit Schwefelsäure rasch

übergossen.¹⁾ Dabei entweicht ein großer Teil der Kohlensäure, welche in dem Alkali enthalten war, der Rest wird mit einer Pumpe abgesaugt; die frei werdende Salpetersäure bleibt hingegen in der Schwefelsäure absorbiert. Die Flüssigkeit wird in ein Lungesches Nitrometer eingelassen, in welchem sich durch Schütteln mit Quecksilber aller Stickstoff als NO entwickelt; dieses wird dem Volumen nach gemessen. Versuche, bei welchen eine bekannte Menge geschmolzenen Kalisalpeters in der Natronlauge aufgelöst wurde, ergaben einen Sollwert um 1—2 Proz. übersteigende Menge von NO.

§ 46. Die folgenden Versuche wurden mit dem Apparat IV (II, § 16) angestellt, dabei vier Platinkugeln mit vorgeschalteter Funkenstrecke als positive Spannungselektroden mit positivem Büschel benutzt. Sowohl trockene wie feuchte Luft kam zur Verwendung, der Wasserdampfdruck p' variierte zwischen 0 und 7 mm Q.²⁾ Die NO-Mengen sind angegeben in Kubikzentimetern pro Stunde auf 0° und 76 cm Q. reduziert. Die Versuchsdauer betrug in der Regel 1 Stunde, nur in Nr. 421 und 422 2 Stunden. J ist die ganze Stromstärke in Ampère, V die benutzte Potentialdifferenz einschließlich der vorgeschalteten Funkenstrecke in Volt. p der Druck im Apparat, v gibt die Geschwindigkeit des Luftstromes in Kubikzentimetern Luft vom Atmosphärendruck pro Sekunde.

$$J = 0,28 \cdot 10^{-3}, \quad V = 9900, \quad \theta = 20^\circ.$$

| $p' = 0$ | | | | $p' = 2,35 \text{ mm}$ | | | |
|------------------------|-----|------|------|------------------------|-----|------|------|
| Nr. | p | v | NO | Nr. | p | v | NO |
| 429 | 781 | 13,5 | 3,21 | 425 | 785 | 14,5 | 3,00 |
| 430 | 769 | 13,5 | 3,01 | 426 | 786 | 14 | 2,97 |
| 434 | 782 | 13,0 | 3,04 | | | | |
| 435 | 782 | 13,5 | 3,11 | | | | |
| 436 | 782 | 13,0 | 3,17 | | | | |
| | | | | $p' = 7 \text{ mm}$ | | | |
| | | | | 421 | 771 | 16 | 3,19 |
| | | | | 422 | 770 | 17 | 3,18 |
| | | | | 423 | 789 | 15 | 3,18 |
| | | | | 424 | 787 | 16 | 3,14 |
| | | | | | | | |
| $p' = 0,79 \text{ mm}$ | | | | | | | |
| 427 | 784 | 14,5 | 3,04 | | | | |
| 428 | 769 | 14 | 3,02 | | | | |

1) Anfänglich wurde die Schwefelsäure auch auf 0° gekühlt, doch erwies sich dies als überflüssig.

2) Über die Art, auf welche die Luft mit Wasserdampf beladen wurde vgl. V., § 52.

Bei $p' = 0$ wurde die Luft teils durch eine (Nr. 429, 430), teils durch zwei Schwefelsäurevorlagen (Nr. 434, 435), teils durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd (Nr. 436) getrocknet.

Mittel ($J = 0,28 \cdot 10^{-3}$).

| p' | NO | ccm |
|------|------|--------|
| 0 | 3,11 | Stunde |
| 0,79 | 3,03 | |
| 2,35 | 2,99 | |
| 7 | 3,18 | |

Die Menge des oxydierten Stickstoffs ist also innerhalb 0 und 7 mm Dampfdruck unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

§ 47. Bei den folgenden Versuchen wurde die Stromstärke variiert.

$V = 9900$, $\theta = 19,5^\circ$.

| Nr. | p | v | $J \cdot 10^3$ | NO | ccm |
|-----|-----|-----|----------------|------|--------|
| 438 | 786 | 20 | 0,4 | 3,74 | Stunde |
| 439 | 789 | 19 | 0,4 | 3,78 | |
| 440 | 784 | 14 | 0,14 | 1,53 | |

Daraus ergibt sich in Verbindung mit § 46:

| $J \cdot 10^3$ | NO | ccm | NO | ccm |
|----------------|------|--------|-------|-------------|
| 0,14 | 1,53 | Stunde | 10900 | Amp.-Stunde |
| 0,28 | 3,11 | | 11100 | |
| 0,40 | 3,76 | | 9400 | |

Die durch die Ampèrestunde oxydierte Stickstoffmenge ist also innerhalb der angewandten Grenzen der Stromstärke mit dieser jedenfalls nur wenig veränderlich.

§ 48. Versuche mit negativer Spannungselektrode lieferten sehr wechselnde Ergebnisse, nämlich bei einer Stromstärke von $0,4 \cdot 10^{-3}$ Amp. 1,3—3,7 ccm NO.

§ 49. Um den Einfluß der Temperatur auf die Stickstoffoxydation zu ermitteln, kehrten wir zur positiven Spannungselektrode zurück und machten zunächst Versuche bei $+80^\circ$. Dazu kam der Apparat Nr. VI (II, § 17) in ein elektrisch geheiztes, durch einen Elektromotor gerührtes Petroleumbad. Bei der Temperaturerhöhung wurde entweder der Druck oder durch

geeignete Drucksteigerung die Dichte der Luft konstant erhalten. Es ergab sich bei positiver Spannungselektrode mit Büschel:

$$J = 0,14 \cdot 10^{-3}.$$

| θ | V | NO | NO |
|----------|------|------------------------------------|---|
| | | $\frac{\text{ccm}}{\text{Stunde}}$ | $\frac{\text{ccm}}{\text{Amp.-Stunde}}$ |
| 19° | 9800 | 1,58 | 11300 |
| 80 | 8800 | 2,89 | 20600 |
| 80 | 9900 | 3,59 | 25600 |

Druck konstant
Dichte „

Es wird also bei 80° mehr Stickstoff als bei 19° oxydiert, selbst wenn man den Druck konstant läßt.

Die Versuche bei konstantem Druck wurden bis +200° ausgedehnt. Nur in Gegenwart von Ozon werden die nitrosen Gase durch die Natronlaugevorlage vollständig absorbiert (vgl. § 50) und bei +200° ist in dem austretenden Gase kein Ozon mehr vorhanden. Deshalb wurde dem aus dem Entladungsapparat stammenden Gase mit Hilfe des Dreiweghahnes bei *B* (II, § 16, I, § 3) Ozon beigemischt, das wir in einer Siemensschen Ozonröhre durch ein kleines Induktorium aus 98 $\frac{1}{2}$ proz. Sauerstoff entwickelten. Wir stellen die Ergebnisse der Versuche zwischen 19° und 200° zusammen.

| θ | V | NO |
|----------|------|------------------------------------|
| | | $\frac{\text{ccm}}{\text{Stunde}}$ |
| 19° | 9800 | 1,58 |
| 80 | 8800 | 2,89 |
| 160 | 7770 | 2,37 |
| 200 | 5500 | 1,73 |

Bei weiter gesteigerter Temperatur geht also die Oxydation des Stickstoffs zugleich mit der Ozonisierung zurück. Zwischen 160 und 200°, wo die Ozonisierung verschwindet, sinkt bei konstanter Stromstärke die Potentialdifferenz der Elektroden erheblich herab.

§ 50. Andrews und Tait¹⁾ geben an, daß wenn man durch Sauerstoff, welcher etwas Stickstoff enthält, einige Minuten lang einen Strom starker elektrischer Funken gehen läßt, das Gas dadurch unfähig wird, sich unter der Wirkung der stillen Entladung in Ozon zu verwandeln. Ebenso ver-

1) Th. Andrews u. P. G. Tait, Phil. Trans. (1) 150. p. 127. 1860.

hält sich nach Shenstone und Evans¹⁾ atmosphärische Luft, welche man einem Funkenstrom ausgesetzt hat. Die Beobachtungen wurden in den abgeschlossenen Räumen von Ozonometern gemacht.

Man kann in unseren Apparaten die erwähnte „ozonlose“ Entladung auch in strömender Luft herstellen, wenn man den Luftstrom ziemlich langsam macht ($v=2,5$ ccm/sec) und zuerst eine kurze Zeit lang die Funkenentladung anwendet. Dieselbe ging bei positiver Spannungselektrode, wenn in die Erdleitung ein großer Widerstand ($14 \cdot 10^6 \Omega$) aufgenommen war, spontan in die stille Büschelentladung über, wobei aber der Büschel, besonders an der Wurzel, ein anderes Aussehen hatte als bei der ozonisierenden Entladung und das Potential niedriger war als bei dieser (bei unseren Versuchen um ungefähr 2000 Volt). Das aus dem Entladungsapparat kommende Gas besaß dann keinen Ozongeruch, färbte aber Tetramethylbasepapier²⁾ stark gelb. Als es durch die NaOH-Vorlage und alsdann durch eine KJ-Vorlage geleitet ward, trat in letzterer Jodabscheidung ein, kenntlich an der Gelbfärbung, welche sich bald bis in die vierte Kammer erstreckte, während im Fall des Ozons die Jodabscheidung unter diesen Umständen nur in der vorderen Kammer sich zeigte. Hierdurch wird die Tatsache demonstriert, daß die nitrosen Gase ohne Gegenwart von Ozon in Natronlauge und auch in Jodkaliumlösung nur unvollständig absorbiert werden. Unter den Verhältnissen des folgenden Versuches wurden gleichwohl nach einer Stunde 3,76 ccm NO in der Natronlaugevorlage gefunden. Nachdem wieder wie in § 49 die Absorption durch Beimengung von Ozon vollständig gemacht war, erhielten wir unter Anwendung von vier Kugeln mit vorgeschalteter Funkenstrecke, einer Stromstärke von $0,4 \cdot 10^{-3}$ Amp., einer Geschwindigkeit von 2,5 ccm/sec und einer Potentialdifferenz von 7800 Volt in zwei Versuchen bez. 6,15 und 5,96, im Mittel 6,06 ccm NO in der Stunde. In der Stunde sind 9000 ccm Luft durch den Apparat gegangen. Setzt man also dieser Luftmenge von dem wirksamen Stick-

1) W. A. Shenstone u. W. T. Evans, Journ. chem. Soc. 73. p. 246. 1898.

2) C. Arnold, Ber. d. chem. Ges. 39. p. 1528. 1906.

oxyd soviel zu als 6 ccm NO entspricht, so wird die Ozonbildung verhindert.

§ 51. Im vorhergehenden (§§ 44—50) ist nur die ganze Menge des oxydierten Stickstoffs in Betracht gezogen worden. Auf die Art der Stickoxyde, welche durch die stille Entladung in atmosphärischer Luft entstehen, gedenken wir in einer nächsten Mitteilung näher einzugehen; hier sei darüber nur folgendes bemerkt. Das wirksame Stickoxyd, welches bei der ozonlosen Entladung in Luft die Ozonbildung verhindert, ist nach Andrews und Tait N_2O_4 (teilweise in NO_2 dissoziiert). Dieser Anschauung entspricht die § 50 beschriebene Wirkung des Gases auf Tetramethylbase; auch läßt es in einer 1,5 m langen Röhre das Spektrum des N_2O_4 erkennen und endlich zeigt die Jodabscheidung durch beide Gase übereinstimmendes Verhalten. In beiden Fällen tritt nämlich, wenn man das abgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit und Stärke titriert, das Phänomen der Nachbläuung auf (II, § 30), welches nach Clement¹⁾ entsteht, indem N_2O_4 bei der Jodabscheidung zu NO reduziert und dieses durch den atmosphärischen Sauerstoff langsam zu N_2O_4 oxydiert wird.²⁾

Wenn man nun bedenkt, eine wie kleine Menge des wirkamen Stickoxyds nach § 50 die Ozonbildung aus atmosphärischer Luft zu hemmen vermag, so gewinnen die Umstände Interesse, unter welchen das Phänomen der Nachbläuung durch die Produkte der stillen Entladung aus atmosphärischer Luft hervorgebracht wird. Darüber ist folgendes beobachtet worden.

I. Trockene Luft durch Kaliumpermanganatlösung filtriert.

1. Bei tieferen Temperaturen (bis zu $+80^\circ$) zeigt sich niemals Nachbläuung, wenn nicht der ozonlose Zustand im Entladungsapparat hergestellt war.

2. Bei 160° trat nach 20', bei 200° sofort Nachbläuung ein, welche nach 20 Stunden im ersten Fall durch 0,7 ccm, im zweiten Fall durch 4,7 ccm der immer benutzten $\frac{1}{50}$ nor-

1) J. K. Clement, Ann. d. Phys. 14. p. 334. 1904.

2) Nach Clement setzt sich dieser Prozeß bis zur Erschöpfung der KJ-Lösung fort. Tatsächlich geht er vorher zu Ende, vermutlich, weil bei der Reduktion von N_2O_4 Salpetersäure abgeschieden und dadurch der Vorrat an N_2O_4 schließlich erschöpft wird.

malen Natriumthiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht wurde (Apparat VI, eine positive Kugel $J \cdot 10^3 = 0,4$ Amp.).

3. Das Gas, welches im ozonlosen Zustand den Entladungsapparat verläßt, scheidet, wie schon § 50 bemerkt, Jod aus Jodkaliumlösung aus, die Nachbläuung ist außerordentlich stark.

II. Trockene Luft, nicht durch Kaliumpermanganatlösung filtriert. In diesem Fall wird schon bei der Zimmertemperatur Nachbläuung beobachtet.

III. Feuchte Luft, durch Kaliumpermanganatlösung filtriert. Es tritt Nachbläuung auf in einem mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalt wachsendem Maße, bei dem Wasserdampfdruck $p' = 0,29$ mm erschien sie nach 7', bei $p' = 2,35$ mm nach 1'; nach 15' wurde sie im ersten Fall durch 0,23 ccm, im zweiten Fall durch 1 ccm $\frac{1}{50}$ normaler Natriumthiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht (eine positive Kugel mit Büschel, $J \cdot 10^3 = 0,1$).

Zusammenfassung.

1. Nitrose Gase werden in Gegenwart von Ozon leicht durch verdünnte Natronlauge absorbiert.

2. Bei der stillen Büschelentladung aus positiver Kugel in atmosphärischer Luft wurde bei Zimmertemperatur, unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft, eine Stickstoffmenge entsprechend ungefähr 10 Liter NO durch die Ampèrestunde oxydiert.

3. Die oxydierte Stickstoffmenge wächst zuerst mit steigender Temperatur, um alsdann zugleich mit der Ozonbildung zurückzugehen.

4. Eine Quantität von N_2O_4 entsprechend 1 ccm NO in 1500 ccm verhindert die Ozonbildung durch die stille Entladung in atmosphärischer Luft.

(Eingegangen 19. Mai 1906.)

Nachschrift bei der Korrektur. P. Hautefeuille und J. Chappuis (Compt. rend. 92. p. 80. 1881) haben entdeckt, daß die stille Entladung in der Siemensschen Röhre aus trockenen Stickstoff-Sauerstoffgemischen einen neuen, durch

ein charakteristisches Absorptionsspektrum gekennzeichneten Körper bildet, welchen sie *acide pernitrique* nennen (im *Traité de chimie minérale* von Moissan als anhydride perazotique N_2O_6 bezeichnet). Wir haben gefunden, daß es zur Darstellung dieses Körpers der stillen Entladung nicht bedarf, daß er nämlich bei der Einwirkung von Ozon irgendwelcher Herkunft (z. B. auch von elektrolytischem Ozon) auf nitrose Gase (N_2O_4 und N_2O_5) entsteht. Über einige Eigenschaften dieses Körpers gedenken wir demnächst zu berichten.

11. Juni 1906.
