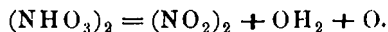


### 243. L. Carius: Ueber die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Salpetersäure liefert in der Wärme bekanntlich ein rothbraunes Gasgemisch, aus dem sich beim Abkühlen Wasser, d. h. verdünnte Salpetersäure und Untersalpetersäure condensiren, während Sauerstoff gasförmig bleibt. Diese Zersetzung beginnt, wie Mitscherlich (Pogg. Ann. 18, 152) fand, schon beim Sieden der möglichst wasserfreien Säure und soll beim Glühen vollständig sein nach der Gleichung:



Die sichere Entscheidung über die Natur der Zersetzungsproducte, sowie die allmälige Zunahme der Zersetzung mit der Temperatur und deren Beendigung ist natürlich mit grossen Schwierigkeiten verbunden; ich darf aber hoffen, dass diese Fragen mit einer wahrscheinlich für alle Zwecke genügenden Genauigkeit durch die mitzutheilenden Versuchs-Resultate gelöst werden.

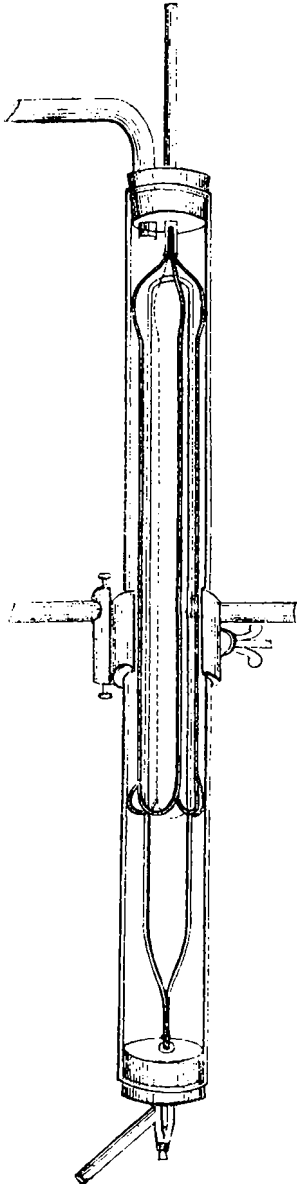
Es ist bekannt, dass bei Destillation möglichst wasserfreier Salpetersäure eine endlich farblose, verdünnte Säure zurückbleibt, die bei weiterer Destillation noch verdünnter wird. Die genaue Feststellung dieser Thatsache und der Abhängigkeit des scheinbaren Endpunktes dieses Verdünnterwerdens vom Drucke verdanken wir Roscoe (Liebig's Ann. 116, 203). Meine Versuche zeigten für die Salpetersäure bei Zersetzung unter höherem Druck das ganz analoge Verhalten: indem sich das Rohr mit intensiv rothgelben Dämpfen füllt, bleibt (bei hinreichenden Mengen Säure) eine fast farblose Flüssigkeit, die beim Oeffnen des heissen Rohrs verdampft, und veranlasst, dass in letzterer ein nur sehr schwach gefärbter Dampf von im Verhältniss zur stattgehabten Zersetzung verdünnter Säure zurückbleibt. Ferner übt auch bei hoher Temperatur die Beimengung von Wasser einen erheblichen Einfluss auf die Zersetzungsgrösse der Salpetersäure aus. Aus diesem Verhalten folgt als erste Bedingung, dass bei meinen Versuchen die angewandte Menge Salpetersäure sicher vollkommen vergast und die Gase ebenso gemengt werden mussten, beides natürlich bei der Zersetzungstemperatur. Leider wird durch das genannte Verhalten ein häufig vorzüglicher Weg für die vorliegende Arbeit unmöglich, nämlich die Diffusion des erzeugten Gasgemenges in ein weiteres Gas, da dieselbe zugleich weitere Veränderungen (ganz ähnlich der directen Anwendung eines chemischen Reagens) zur Folge haben würde. So blieben denn als Grundlagen für die Untersuchung nur übrig:

1) Die Bestimmung der spec. Gewichte der erzeugten Dampfmenge, wesentlich nach der Methode von Dumas, doch so, dass Vergasung und Mengung der Gase erst völlig im geschlossenen Gefässe und bei der gewünschten Temperatur erfolgten, erst

dann durch vorübergehende Oeffnung des Gefässes der Druck der Gase bestimmt wurde (gleich dem der Atmosphäre gemacht), und endlich die Wägung und Messung des Dampfes geschah. Bei Beschreibung dieser ersten Methode muss ich mich hier auf Folgendes beschrän-

ken: die Art der Gewichtsbestimmung war die der Methode von Dumas und ausserdem zur Controle eine chemische, durch Wägung des von der im Versuchsrohr rückständigen Salpetersäure neutralisirten Bariums als schwefelsaures Salz. Zur Volumbestimmung war ausser der Cubicirung des Versuchsrohres noch die Messung der im letzteren zugleich rückständigen Luft erforderlich, und musste noch eine Correction angebracht werden, bezüglich des über Wasser unabsorbirt bleibenden Theils des durch Zersetzung der Salpetersäure freigewordenen Sauerstoffs, welche Correction durch besondere Versuche festgestellt war.

2) (Zugleich neue Methode der Dampfdichte-Bestimmung) die Messung des Volumens des Dampfgemenges, welches bei bestimmter Temperatur aus einer schon gewogenen Menge Salpetersäure gebildet wird. Diese zweite Methode habe ich aufgesucht, um die Resultate der ersten auf unabhängigem Wege zu controliren, und muss dieselbe, als von den bekannten völlig verschieden, etwas näher beschreiben: Die Substanz wird in zugeschmolzener Kugel abgewogen, in das als Versuchsgefäss dienende weite Glasrohr gebracht, dieses mit einem indifferenten Gase, hier Luft, gefüllt und zu einer langen capillaren Spitze ausgezogen, bei bekannter Temperatur und Druck zugeschmolzen. Nach dem Zerschellen der Substanzkugel wird das Rohr erhitzt, und zwar hinreichend lange bei constanter Temperatur und unter häufigem Drehen in horizontaler Lage, um eine ganz vollkommene Mischung der Gase zu bewirken; alsdann schiebt man die



capillare Spitze des Versuchsrohres durch eine bisher geschlossene, enge Oeffnung des vorderen Korkes etwas vor, lässt dieselbe in der Flamme aufblasen und schmilzt wieder zu, sobald kein Gas mehr hervordringt, indem zugleich die Temperatur des Bades und der Barometerstand notirt werden. Als Bad diene vorzüglich ein Dampfbad. Die Figur (S. 829) zeigt die Construction des ganzen einfachen Apparates wohl genügend. Nach dem Erkalten wird die Spitze des Rohrs unter einer Flüssigkeit geöffnet, welche eine Tension der Dämpfe der rückständigen Substanz verhindert (Wasser, sehr verd. Natronhydratlösung), durch Wägung und Messung das Volum des rückständigen, indifferenten Gases und darauf weiter der ganze Inhalt des Gefässes gefunden.

Aus diesen Versuchen ist bekannt: A das Gewicht der angewandten Substanz,  $S^0$  das Volum des indifferenten Gases\*),  $v$  das nach dem Aufblasen rückständige Volum des letzteren\*\*),  $V'$  das Gesamtvolum des Gasgemenges im Momente des Zerschmelzens, alle Gasvolumina bei  $0^0$  und 0.76 M. Diese sind alle zur Auffindung des Volums des Dampfes  $W'$  der Substanz und damit der Dampfdichte erforderlichen Elemente, denn es ist

$$W' = \frac{(V' - v) \cdot S^0}{v'} \quad \text{und} \quad s = \frac{A}{W'} \times 773.$$

Die neue Methode empfiehlt sich besonders für solche Fälle, wo man die leichte und sichere Wägung der Substanz anzuwenden wünscht, ohne wie bei der nach Gay-Lussac über Quecksilber experimentiren zu können. Die Methode hat nur eine schwierigere Bestimmung, nämlich die von  $v$ , welche besonders genau auszuführen ist. Von den Versuchen zur Prüfung der Genauigkeit der Methode kann ich hier nur die Resultate dreier Dampfdichtebestimmungen des Broms anführen.

Gefunden:	Berechnet Br = 80:
5.409 — 5.438 — 5.516	5.544.

Ich hoffe durch noch häufigere Anwendung Verbesserungen der Methode zu erhalten, besonders bezüglich der Erhitzung, wobei ich den Thermostaten von Bunsen anzuwenden denke.

Freibleibendes Sauerstoffgas aus Salpetersäure. Eine exacte Messung des bei der Zersetzungstemperatur selbst aus Salpetersäure freiwerdenden Sauerstoffgases scheint unmöglich zu sein. Für vorliegenden Zweck war es erforderlich, die Mengen desselben zu kennen, welche nach dem Erkalten und über Wasser unabsorbirt bleiben. Ich habe daher zahlreiche Versuche angestellt, wobei Salpeter-

\*) Dabei muss vom Cubikinhalte des Gefässes das Volum der flüssigen Substanz abgezogen werden.

\*\*) Bei den Versuchen mit Salpetersäure bedarf  $v'$  noch der Correction bezüglich des freibleibenden Sauerstoffs.

säure in verschiedenem Verhältniss mit Luft eingeschlossen erhitzt, und aus der Volumenzunahme der Luft nach dem Oeffnen über Wasser das Volum des freibleibenden Sauerstoffs gefunden wurde. Da eine nähere Beschreibung hier nicht möglich ist, so gebe ich gleich einige der gefundenen Zahlen:

1 Grm. Salpetersäure liefert Sauerstoffgas:

Temp.	Bei Anwesenheit von Luft:			Berechnet
	15 Cbc.	250 Cbc.	1200 Cbc.	
130°	13.08 Cbc.	15.47 Cbc.	16.89 Cbc.	17.26 Cbc.
180	22.70 "	33.30 "	38.45 "	37.26 "
200	23.39 "	—	50.80 "	52.05 "

Die Versuche zeigten, dass die Bestimmung nur mit geringer Genauigkeit gelingt, die indess für ihren Hauptzweck, die Correction bei dem spec. Gew. ausreicht. Die Sauerstoffmenge steigt bis zum gewissen Punkte mit der beigemengten Luft, und mit der Zersetzungstemperatur; über 200° etwa wurden aber für gleichen Luftzusatz annähernd gleiche Mengen Sauerstoff gefunden. Berechnet man endlich aus den spec. Gew. der Dampfgemege (hier nach 1. Meth.) die freigewordenen Sauerstoffmengen, so sind diese unter 200° annähernd gleich den bei viel Luft gefundenen. Verdünnte Salpetersäure liefert rasch kleinere Sauerstoffmengen.

Die zu den mitgetheilten Versuchen benutzte Salpetersäure enthielt noch 0.45 pCt. Wasser; wasserfreier konnte ich dieselbe ähnlich wie schon Roscoe nicht erhalten. Die bei den Bestimmungen direct gefundenen Gewichte und Volumina bedürfen daher zunächst noch der Correction bezüglich dieser 0.45 pCt. eingemengten Wassers; ferner ergab eine Versuchsreihe mit verdünnterer Salpetersäure, dass der Einfluss der Einmischung von Wasser auf das spec. Gewicht der Dampfgemege sehr erheblich bei grösseren Mengen, bei 0.45 pCt. aber so klein ist, dass er in die Versuchsfehler fällt, und die wie genannt corrigirten spec. Gew. als für wasserfreie Salpetersäure angesehen werden dürfen.

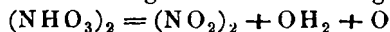
Im Folgenden gebe ich nun eine Uebersicht der spec. Gew. der Dampfgemege aus Salpetersäure, bis 256°, wie dieselben aus der Interpolation der directen Resultate folgen, über 256° zwei der letzteren.

Temp. der Zersetzung	Spec. Gew. des Dampfgemenges		
	Luft = 1	Diff.	H = 1
86°	2.05		29.6
100	2.02		29.1
130	1.92	0.10	27.6
160	1.79	0.13	25.8
190	1.59	0.20	23.0
220	1.42	0.17	20.4
250	1.29	0.13	18.6
256	1.25		18.0
265	1.24		17.9
312	1.23		17.8

Die Versuche haben also eine, wenn auch nicht gleichmässige, Abnahme des spec. Gew. der Dampfgemenge mit Zunahme der Temperatur ihrer Bildung ergeben, bis zu der ungefähren Grenze von 256°, von wo bis 312° sieben Versuche fast genau das gleiche spec. Gew., nämlich nahezu 1.25 ergaben.

Der erste Zweck dieser Arbeit war, den Druck der Gase beim Erhitzen von Salpetersäure im geschlossenen Rohre beurtheilen zu können; er ist für die Verwendung bei der Elementaranalyse völlig erreicht. Es entsteht nun aber die wichtige Frage, ob diese spec. Gew. überhaupt zur Beurtheilung der Zersetzungsgrade der Salpetersäure benutzt werden können. Letzteres ist sicher nur dann möglich, wenn die Natur der Zersetzungsproducte auf einem von vorliegenden Bestimmungen unabhängigen Wege festgestellt wurde. Es kommen hier als mögliche Zersetzungsproducte der Salpetersäure in Betracht: Wasser, Untersalpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxydgas, welches besonders durch Zerlegung der beiden vorgenannten durch Wasser auftreten könnte. Gegen das Vorkommen von salpetriger Säure spricht bei niederen Temperaturen das noch reichliche Vorhandensein von unzersetzter Salpetersäure und bei stärkerer Zersetzung das leichte Zerfallen der salpetrigen Säure für sich und besonders mit Wasser in der Wärme. Das Vorhandensein von Stickoxydgas wird höchst unwahrscheinlich durch die Farbe der Zersetzungsproducte, die selbst nahe der Glühhitze noch rothbraun sind, bei niederer Temperatur ferner durch die Gegenwart von Salpetersäure, bei höherer von reichlichen Mengen Sauerstoff. Diesen noch sehr unsichere Schlüsse gestattenden That-sachen haben nun meine Versuche hinzugefügt: Das spec. Gew. des Dampfgemenges bleibt von etwa 256° bis 312° constant, es scheint also keine Aenderung der Zusammensetzung des letzteren mehr

stattzufinden; und zwar ist es  $18 (H = 1)$ , d. b.  $\frac{4}{3} \times 31.5$  dem spec. Gew. des Salpetersäuredampfes; dieses spec. Gew. muss aber gerade eintreten, wenn die Zersetzung nach der Gleichung



beendigt wäre. Um weitem Anhalt über die wirkliche Beendigung der Zersetzung zu haben, stellte ich eine Versuchsreihe mit Salpetersäure von steigender Verdünnung an, die in der Länge nach durchsichtigen Röhren erhitzt, und die Temperatur einer eintretenden Färbung notirt wurde. Ich führe darüber hier nur an, dass eine Säure von 99 pCt. Wassergehalt bei  $250^\circ$  sehr deutlich rothgelbe Färbung zeigt und eine solche von 99.5 pCt. bei  $265^\circ$  schwache Färbung, die bei stärkerem Erhitzen nicht weiter zunahm. Dies Verhalten deutet ebenso auf die wirkliche Beendigung der Zersetzung, als wegen der überaus grossen Menge vorhandenen Wassers auf das Nichtvorhandensein von salpetriger Säure und Stickoxydgas. Nach Allem glaube ich für die hier vorkommenden Fragen mit genügender Sicherheit annehmen zu dürfen, dass die Salpetersäure bei den Temperaturen meiner Versuche allein nach der genannten Gleichung zerlegt wird, und dass diese Zersetzung bei ungefähr  $256^\circ$  beendigt ist.

Um hiernach nun weiter aus den gefundenen spec. Gew. die Zersetzungsgrösse unter  $256^\circ$  aufzusuchen, habe ich mich der Formel

$$S(n + m) = S' \cdot n$$

bedient, worin S das gefundene spec. Gew., S' das des unzeretzten Salpetersäuredampfes ( $H = 1$ ), n die Zahl der in Betracht kommenden Volume des letzteren bedeuten und m die Volumenzunahme von 4 Vol. Salpetersäuredampf bei völliger Zersetzung angiebt; m ist über  $130^\circ$  stets = 3, unter  $130^\circ$  aber wegen des höhern spec. Gew. des Untersalpetersäuredampfes kleiner, und muss nach letzterem berechnet werden. \*) Die Procente der Zersetzung folgen, da  $n \cdot S' = \frac{n}{2} \cdot 63$  die Molekularzahl der je in Betracht kommenden Salpetersäuremenge ist aus

$$p = \frac{100 \times 4 S'}{n \cdot S'} = \frac{400}{n}.$$

Ferner findet man leicht die Sauerstoffmengen, welche 1 Grm. Salpetersäure bei der Zersetzung liefert. Die folgende Tabelle giebt die so aus den für die beigesetzten Zersetzungs-Temperaturen gefundenen spec. Gew. berechneten Werthe:

\*) Am einfachsten mit Hülfe der von Naumann (Liebig's Ann. Suppl. VI, 203) berechneten Procente der Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $(\text{NO}_2)_2$ .

Temp. d. Zersetzung	Spec. Gew. H = 1	Procente der Zersetzung	Sauerstoff aus 1 Grm. $\text{NH}_3$
86°	29.6	9.53	3.43 Cbc.
100	29.1	11.77	10.41 „
130	27.6	18.78	16.62 „
160	25.8	28.96	26.22 „
190	23.0	49.34	43.69 „
220	20.4	72.07	63.77 „
250	18.6	93.03	82.30 „
256	18.0	100.00	88.47 „

Ich schliesse mit der Bemerkung, dass ich mir erlauben werde, über die auf die Oxydation durch Salpetersäure gestützte Elementaranalyse demnächst die nun beendigten Versuche mitzutheilen.

#### 244. C. Rammelsberg: Ueber den gegenwärtigen Stand der Blei- und Silberhüttenprocesse, insbesondere auf dem Oberharz.

(Vortrag des Verfassers in der Sitzung vom 9. Octbr.)

Der Vortragende besprach die Methoden der Verbüttung des Bleiglaues, das Röstschnelzen im Flammofen und die Zersetzung durch Eisen oder die Niederschlagsarbeit im Schachtofen. Er schilderte in kurzem Ueberblick die geognostischen, berg- und hüttenmännischen Verhältnisse des Oberharzes und erläuterte die Reform der älteren Schmelzprocesse, die Anwendung eisenreicher Schlacken und der Rachte- und runden Oefen.

Sodann verglich er die Entsilberungsmethoden des Bleies und besprach insbesondere die von Karsten und Parkes erfundene Silberextraction durch Zink und ihre Ausführung unter Mithilfe von Wasserdampf, namentlich auf Lautenthalerhütte.

#### 245. Robert Sachsse: Ueber einige stickstoffhaltige Verbindungen des Milchzuckers.

(Eingegangen am 30. Octbr.)

Dusart, Thenard und Schützenberger haben durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenhydrate stickstoffhaltige Producte erhalten, deren unerquickliche Eigenschaften indess eine nähere Untersuchung verhinderten. Es liess sich hoffen, dass durch Ersetzung