

Zur Darstellung des Stickoxydes

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1892.)

Die Gewinnung von reinem Stickoxyd in Form eines gleichmässigen, länger andauernden Gasstromes ist bekanntlich mit Schwierigkeiten verbunden.

Bei der Einwirkung von Kupfer auf verdünnte Salpetersäure entsteht, wie man weiss, ein stickoxydulhältiges Gas.¹ Bunsen² empfiehlt, dasselbe behufs Reinigung von Eisenvitriollösung absorbiren zu lassen und beim Austreiben die zuerst und die zuletzt kommenden Antheile nicht zu verwenden. Schon daraus erhellt, dass auch das in der Eisensalzlösung enthaltene Gas nicht rein ist. Übrigens wissen wir, dass diese Stickoxydul merklich absorbirt³ und dass der Eisenvitriol einen Theil des gelösten Stickoxydes zu Oxydul reducirt.⁴

Die Reinheit des aus Kaliumnitrat oder -Nitrit, Salzsäure und Ferrosulfat entstehenden Gases ist, so viel mir bekannt, durch keine genauen analytischen Daten erwiesen. Russell und Lapraik⁵ geben nun an, dass es von Eisenvitriollösung vollkommen aufgenommen wird und Thiele⁶ erwähnt gelegentlich

¹ Carius, Ann. der Chemie, **94**, 138.

² Gasometrische Methoden, II. Aufl., 95.

³ Lunge, Berichte der D. chem. Ges., **14**, 2188.

⁴ Cl. Winkler, Industriegase, 95.

⁵ Journ. of the chem. Soc., 1877, II, 37.

⁶ Ann. der Chemie, **253**, 246.

der Beschreibung einer neuen Gasentwicklungs-Vorrichtung, dass solches Stickoxyd »ganz rein« sei, doch wird keine Analyse mitgeteilt.

Einen gleichmässigen, länger andauernden Gasstrom aus den gemischten Lösungen zu erhalten, ist ohne Anwendung eines besonderen Apparates gewiss ebenso schwer, wie bei Benützung der Ferrosalz-Stickoxyd-Auflösung.

Aus diesen und anderen Gründen habe ich versucht, ob sich nicht auf die bekannte Einwirkung von Quecksilber auf salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure¹ eine brauchbare Methode der Stickoxydgewinnung gründen liesse.

Es ist bekannt, dass beim Zusammenbringen der erwähnten Reagentien der Gesamtstickstoff der salpetrigen Säure als ein Gas entbunden wird, von dem man annehmen muss, dass es bis zu einem gewissen Grade reines Stickoxyd sei, wenigstens folgt dies indirect aus den Beleganalysen von Crum und Lunge (welchen Autoren es vor Allem um die Bestimmung der salpetrigen Säure zu thun war). Um das bei der erwähnten Reaction frei werdende Gas in grösserer Menge zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen:

Ein Erlenmeyer-Kölbchen von $\frac{1}{4}$ bis 1 l Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel, Hahntrichter und Gasentbindungsrohr (nach Art der Drechsel'schen Waschflaschen) wird bis auf einige Kubikcentimeter mit reiner (eventuell auch roher) Schwefelsäure gefüllt, welcher etwa zwei Gewichtsprocente Natriumnitrit zugesetzt worden sind.

Durch das Trichterrohr giesst man so viel Quecksilber, dass der Boden eben bedeckt ist. Sofort entsteht eine gleichmässige, ruhige, mehrere Stunden andauernde Entwicklung von einem Stickoxyd, welches bis auf Spuren von Salpetrigsäure-Anhydrid, die sich aus der angewandten Säure verflüchtigen und mittelst eines Kaliröhrchens wegzubringen sind, rein ist. Wenn nach etwa einer Stunde die Entwicklung träger wird, kann man sie durch Schwenken des Kölbchens leicht

¹ W. Crum, Ann. der Chemie, **62**, 233; Frankland und Armstrong, Fresen. Zeitschr. f. a. Ch. **8**, 496; Lunge, Ber. der D. chem. Ges. **11**, 436.

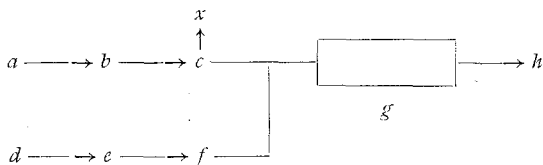
beschleunigen. Selbstverständlich hängt die Schnelligkeit des Gasstromes vor Allem von der Grösse der Quecksilberoberfläche ab. Verkleinert man dieselbe entsprechend, so lässt sich ein ganz langsamer, dafür aber sehr lang andauernder Strom erzielen.

Die bei der Reaction noch auftretenden Erscheinungen: Blaufärbung der Schwefelsäure und Bildung eines sandigen schweren Quecksilbersalzes, sind bekannt.

Salpetersäurehaltige Schwefelsäure anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil die Gasentwicklung zu langsam erfolgt.

Um die Reinheit des Stickoxydes zu prüfen, habe ich natürlich zuerst sein Verhalten zu Absorptionsmitteln untersucht. Eisenvitriollösung nimmt, wie schon Crum angibt, sozusagen alles auf; beispielsweise hinterliessen 40 cm^3 Gas ein Bläschen von etwa 0.1 cm^3 oder 0.3% . Dass hierin aber noch kein Beweis für die Abwesenheit geringer Mengen von Stickoxydul liegen kann, ist schon oben angedeutet worden; das Gas musste also analysirt werden.

Wenn man sich nach einer zu diesem Zwecke geeigneten Methode umsieht, so bleibt bei Umgehung von Jollys Kupfer-eudiometer,¹ welcher gewiss treffliche, aber complicirte Apparat mir nicht zur Verfügung steht, nur die Anwendung jenes Principes übrig, welches von Dumas und Boussingault zur Luftanalyse und von Hasenbach in Kolbe's Laboratorium bei der Untersuchung der höheren Oxyde des Stickstoffes verwerthet worden ist: Das Gas wird über glühendes Kupfer geleitet, von diesem die Gewichtszunahme bestimmt und der gebildete Stickstoff gemessen. Die Anordnung meines Apparates ist aus folgendem Schema ersichtlich.



¹ Wiedemann's Annalen. Neue Folge, 6, 520.

- | | |
|---|--|
| <i>a</i> Stickoxydentwickler. | <i>e</i> Waschflasche. |
| <i>b</i> U-Rohr mit Ätzkali. | <i>f</i> Glashahn. |
| <i>c</i> Dreiweghahn. | <i>g</i> Verbrennungsrohr, mit Kupferdrahtnetz beschickt u. gewogen. |
| <i>d</i> Kohlensäure-Entwickler (Kipp). | <i>h</i> Messcylinder, mit Lauge gefüllt. |

Selbstverständlich wird zuerst ein Kohlensäurestrom durch das System geleitet und das Stickoxyd unterdessen bei x austreten gelassen. Wenn die Luft vollends verdrängt ist und die Spirale glüht, wird die Kohlendioxydzufuhr abgebrochen und der Dreiweghahn so gestellt, dass das Stickoxyd das Kupfer passiren muss. Haben sich nach einigen Stunden 500—1000 cm^3 Stickstoff im Messrohr angesammelt, so wird wieder Kohlensäure durchströmen gelassen und endlich das den Kupferdraht enthaltende Rohr — nach Verdrängung der Kohlensäure mittelst Luft — gewogen. Die Kupferrolle ist von der bei Elementaranalysen üblichen Gestalt und Grösse. Zur möglichsten Vertreibung des occludirten Wasserstoffs wird sie nach der Reduction stets andauernd im Kohlendioxydstrom ausgeglüht.

Die Reduction des Stickoxydes durch das glühende Kupfer erfolgt ausserordentlich leicht und ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet; das Metall erglüht an der Stelle, wo die Einwirkung stattfindet, oft lebhaft.

(Ich bemerke, dass das Kupfer hiebei quantitativ in Oxydul übergeht; Näheres soll in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.)

Zur Prüfung des Apparates wurde damit eine Luftanalyse vorgenommen; dieselbe ergab 23·0 Gewichtsprocente Sauerstoff.

Die mit dem Stickoxyd aus Natriumnitrit + Schwefelsäure + Quecksilber unternommenen Analysen führten zu folgenden Resultaten (p = Gewichtszunahme des Kupfers, v = Volum des feuchten Stickstoffs):

- | | | | |
|------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| 1. $p = 0\cdot6745$ g; | $v = 531$ cm^3 ; | $t = 18^\circ$; | $b = 733$ mm. |
| 2. $p = 0\cdot6822$ | $v = 552$ | $t = 21$ | $b = 726$ |
| | $v = 548$ | $t = 20\cdot5$ | $b = 729$ |
| 3. $p = 1\cdot1226$ | $v = 903$ | $t = 21$ | $b = 729\cdot3$ |
| | $v = 911$ | $t = 23$ | $b = 730$. |

In Procenten:

	Berechnet	Gefunden			Mittel
		1.	2.	3.	
N.....	46·75	46·65	46·72	46·86	46·74
O.....	53·25	53·35	53·28	53·14	53·26

Man erkennt, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen vollkommener ist, als es die Mängel der Methode erwarten liessen. Jedenfalls war also das angewandte Stickoxyd sehr rein.
