

Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur

von

F. Emich.

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

(Mit 1 Textfigur.)

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

Über die Veränderungen, die das Stickoxyd bei höherer Temperatur erleidet, liegen nicht viele Angaben vor. Nach Gay-Lussac¹ entstehen beim Leiten über glühendes Platin Stickstoff und Salpetrigsäureanhydrid. Berthelot² gibt an, dass die Zerlegung bei 520° beginne; es entstehen hierbei Stickstoff, Sauerstoff und Tetroxyd, und das Volumen soll sich um ein Viertel vermehren. (Auf die Unmöglichkeit, eine solche Volumsänderung erklären zu können, hat A. Wagner³ hingewiesen.) In ähnlicher Art erfolge die Zerlegung bei Anwendung eines Funkenstromes, nur gelinge es hierbei nicht, das ganze Stickoxyd derart zu zersetzen, dass schliesslich ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Tetroxyd vorliege.

Eine Angabe über die Temperatur, bei welcher eine totale Spaltung in Stickstoff und Sauerstoff erfolgen würde, habe ich nirgends finden können.

Von dem Gedanken ausgehend, dass man das Stickoxyd am einfachsten der gasometrischen Analyse zugänglich machen könnte, wenn diese vollständige Spaltung gelänge, habe ich versucht, dieselbe durch hohe Temperatur allein und durch Leiten über glühendes Silber zu bewerkstelligen. Dabei hat sich ergeben, dass die aus dem Gas entstehenden höheren Oxyde

¹ Gmelin-Kraut's Handbuch, **1, 2**, 452.

² Compt. rend., **77**, 1448; Chemisches Centralblatt, 1874, 82.

³ Zeitschrift für analytische Chemie, **21**. 380.

des Nitrogens eine in Rücksicht auf ihre bedeutende negative Bildungswärme ganz unerwartete Beständigkeit zeigen: nur durch Anwendung einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt des Platins nahe liegt, gelingt die gedachte völlige Zersetzung.

Im Folgenden sollen die Einzelheiten der Versuche beschrieben werden. Das Stickoxyd ist immer durch Einwirkung von Schwefelsäure + Natriumnitrit auf Quecksilber dargestellt worden.

1. Verhalten des Stickoxydes beim Leiten durch glühende Porzellan- und Platinröhren.

Es kamen zur Anwendung:

1. Eine Porzellanröhre von 9 *mm* Durchmesser, in welcher ein 40 *cm* langes Stück mit Porzellansand gefüllt war. Sie wurde im Fletcher'schen Röhrenofen der höchst möglichen Temperatur ausgesetzt.

2. Ein Platinröhrchen von etwa 5 *mm* Durchmesser und 20 *cm* Länge, in dem ein 10 *cm* langer Theil mit Platinschnitzeln angestopft war. Das Röhrchen wurde mit Hilfe eines modificirten kleinen Fletcherofens, in dem ein Stückchen Gusseisen mit Leichtigkeit, eine dicke Stahlnadel eben noch schmolzen, zum Weissglühen gebracht. Seine Enden kühlte man mittelst Schlangenröhrchen, die kaltes Wasser enthielten, derart, dass Verbindungen mit Kork, beziehungsweise Kautschuk, anwendbar waren.

Das Resultat beim Durchleiten von Stickoxyd war in beiden Fällen ziemlich dasselbe: das aus dem glühenden Rohr kommende Gas hatte eine braune Farbe. Beim zweiten Versuch setzte es Wassertröpfchen ab, über deren Abkunft man mit Rücksicht auf die Durchlässigkeit des glühenden Platins für Gase wohl nicht im Zweifel sein konnte.

2. Verhalten des Stickoxydes beim Leiten über glühendes Silber.

Nach Calberla¹ zerlegt »hellroth glühendes Silber das Stickoxyd vollständig«. Die Versuche hat dieser Autor in der

¹ Journal für praktische Chemie, **104**, 232.

Art angestellt, dass er über eine 20 *cm* lange Schichte von glühendem Tressensilber einen stickstofftetroxydhältigen Gasstrom schickte, der durch Leiten von Luft über erhitztes Bleinitrat erhalten worden war. Nach dem Passiren des Silbers gelangte das Gas in Lakmuslösung oder titrirte Lauge.

Aus dem Angegebenen erhellt, dass Calberla den am Schlusse seiner Abhandlung ausgesprochenen, oben citirten Satz gar nicht zu beweisen versucht hat, denn mit Stickoxyd wurde anscheinend kein einziger Versuch gemacht. Da es ihm übrigens nur um die Anwendung des Silbers bei der Elementaranalyse zu thun war, so wäre dies, die Richtigkeit der Angabe vorausgesetzt, wohl nicht von Belang.

Es scheint indess, dass man gegen diese bekanntlich von Stein¹ erdachte Benützung des Silbers bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper im Allgemeinen ein gewisses Misstrauen gelegt hat. Ich finde dieselbe nur selten von kompetenter Seite empfohlen. Ritthausen² führt an, dass »die Zerlegung der Stickoxyde bei Anwendung von Silber vollständig erreicht werde«, und J. M. Eder³ hält bei Stickstoffbestimmungen in der Nitrocellulose die Anwendung von met. Silber für »besser« wie die von Kupfer, allerdings ohne analytische Belege anzuführen. Beilstein's Handbuch und Vortmann's »Analyse organischer Körper« erwähnen die Verwerthung von Silber zum gedachten Zwecke nicht und Fresenius theilt in seiner quantitativen Analyse nur Stein's und Calberla's Angaben mit.

Mir war es zunächst um die glatte Zerlegung des reinen Stickoxydes zu thun; als diese nicht glückte, fand ich Veranlassung, Calberla's Versuche zu wiederholen. Dabei bin ich zu wesentlich anderen Resultaten gelangt.

Das Silber kam im gefällten Zustande und als »Tressensilber« (Draht aus Feinsilber von circa 0·1 *mm* Diameter, zu kleinen Spiralen gewunden) zur Anwendung, letzteres im gewöhnlichen Verbrennungsrohr in 20 *cm* langer Schichte. Die Temperatur

¹ Zeitschrift für analytische Chemie, **8**, 83.

² Ebenda, **18**, 602.

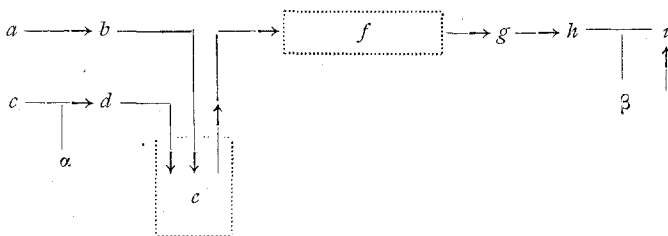
³ Berliner Berichte, **13**, 172.

war, wo sonst nichts bemerkt wird, die höchste, welche man im Glaser'schen Verbrennungsofen bei offenen Hähnen und rauschenden Flammen erzielen kann, also jedenfalls auch die höchste, welche (schon mit Rücksicht auf das Glas) bei Elementaranalysen in Betracht kommen kann. Trotzdem ist es mir nie gelungen, einen von Oxyden des Stickstoffs freien Gasstrom zu erzielen, sei es, dass reines oder verdünntes Stickoxyd, sei es, dass Tetroxyd + Luft über das glühende Metall geleitet wurde.

Erster Versuch. Stickoxyd wird in sehr langsamem Strome über eine 10 *cm* lange Schichte von gefällttem Silber geleitet, das sich in einer Verbrennungsröhre befindet. Dieselbe wird durch eine Gebläseflamme und einen grossen Bunsenbrenner bis zum Erweichen des Glases erhitzt: der austretende Gasstrom ist gelb.

Zweiter Versuch. Stickoxyd, welches über das oben erwähnte Tressensilber geleitet wird, ist nach dem Passiren desselben fast farblos und bildet bei Luftzutritt braune Wolken. Also keine Spur von einer »vollständigen Zerlegung«!

Dritter Versuch. Stickoxyd, das mit dem vier- bis achtzehnfachen Volumen Kohlendioxyd verdünnt ist, wird durch das Rohr mit dem Tressensilber geleitet. Die Anordnung des Apparates versinnlicht folgendes Schema:



a Kohlensäureentwickler.

c Stickoxydentwickler.

b, d Glashähne.

e Schwefelsäurewaschflasche.

f Kaliglasrohr mit dem Tressensilber.

g Quecksilberventil.

h Waschflasche mit Lauge.

i Kolben, in welchem das von *h* kommende Gas mit Luft gemengt wird.

Durch Zählen der in *e* kommenden Blasen ergibt sich annähernd das Mischungsverhältniss zwischen Kohlensäure und Stickoxyd. Vom letzteren passiren etwa acht Blasen per Minute die Schwefelsäure, von der ersteren werden zunächst 4—5-, dann 10—12-, endlich 17—18mal so viele zutreten gelassen. Das Resultat bleibt dasselbe: in *i* sind stets braune Dämpfe zu sehen.

Vierter Versuch. Zur Anwendung gelangt Stickoxyd, das mit dem 100- bis 150fachen Volumen Kohlensäure verdünnt wird. Der Apparat ist wie beim vorigen Versuch, jedoch mit folgenden kleinen Modificationen zusammengestellt: bei α lässt ein Quecksilberventil den Überschuss vom Stickoxyd entweichen, und an Stelle des Mischgefässes *i* befindet sich ein mit Jodkaliumstärkelösung beschicktes Absorptionskölbchen. Bei β wird dem Gasstrom Luft zugemischt. Vom Kohlendioxyd kommen fünf Blasen in der Secunde, auf 100—150 Blasen desselben eine Blase Stickoxyd. Ergebniss: In kurzer Zeit wird die Jodkaliumstärke blau.

Fünfter und sechster Versuch. (Genau nach Calberla, jedoch mit Anwendung von Jodkaliumstärke als Indicator.)

Schema des Apparates:

Luftgasometer → Waschflasche → Verbrennungsrohr → Absorptionskölbchen.

Im Verbrennungsrohr befindet sich nächst der Eintrittsstelle des Luftstromes ein Schiffchen mit Bleinitrat, dann folgt ein Asbestpfropf, endlich die Tressensilberschichte.

- a) Versuch mit 0·5 *mg* Bleinitrat; zwei Luftblasen in der Secunde; deutliche Blaufärbung der Stärke.
- b) Versuch mit 0·1 *mg* Bleinitrat (entsprechend 0·018 *mg* Stickoxyd): zwei Luftblasen per Secunde: Bildung eines blauen Ringes an der Eintrittsstelle des Gasstromes ins Reagens.

Dass vor dem Erhitzen des Bleisalztes durch längere Zeit ein Luftstrom über das glühende Silber geleitet wurde, der natürlich die Jodkaliumstärke nicht veränderte, versteht sich von selbst, ebenso, dass das Erhitzen vom salpetersauren Blei nur ganz allmählig geschah.

Nach dem Auseinandergesetzten erscheint es mir fraglich, ob das glühende Silber überhaupt eine spezifische Wirkung auf die Stickoxyde ausübt. Darüber müssten noch besondere Versuche angestellt werden.

Die Consequenzen für die Praxis der Elementaranalyse ergeben sich aus dem Gesagten von selbst.

3. Verhalten des Stickoxydes in Berührung mit elektrisch glühenden Spiralen anderer Edelmetalle.

Um das Stickoxyd endlich den höchsten überhaupt erreichbaren Temperaturen aussetzen zu können, schloss man es in Glasröhren ein, in welchen sich galvanisch erheizbare Drähte befanden; Gestalt und Grösse der Röhren versinnlicht folgende Skizze:

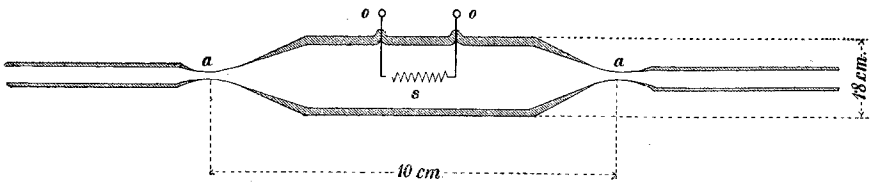


Fig. 1.

Diese Röhren werden zum Versuch vorbereitet, indem man einen mindestens zwei Stunden andauernden Strom von reinem Stickoxyd hindurchleitet und dann bei *a* abschmilzt. Die Dimensionen der Spirale *s* waren: Länge des Drahtes 10 *cm*, Dicke 0·3 *mm*, Anzahl der Windungen 7—8. Als Material wurde erst gewöhnliches Platin, später versuchsweise auch »reinstes« Platin (von Heräus), ferner Platin-Iridium, Platin-Rhodium, endlich auch Palladium benützt. Um die Spirale zu erhitzen, werden die Ösen *o* mit den Polen einer kleinen Dynamomaschine verbunden. Die Stromstärke (es genügen 30—40 Volt-Ampère) wird derart regulirt, dass der Draht blendend weisses Licht ausstrahlt, also eine Temperatur besitzt, welche nicht weit vom Schmelzpunkt des Platins entfernt ist. Dabei erweichen die Spiralen derart, dass sie sich infolge ihres Gewichtes meist mehr oder weniger deformiren, namentlich wenn sie nicht genau vertical gestellt sind. (Dass sie häufig bei zufällig eingetretener kleiner Zunahme

der Stromstärke vorzeitig abschmelzen, braucht kaum erwähnt zu werden.)

Sobald die Spirale glüht, wird der Inhalt des Rohres in kurzer Zeit braun, nach 2—3 Stunden nimmt die Intensität der Farbe ab, und nach etwa einem halben Tage erscheint das Gas wieder farblos. Dies beweist, dass unter den angegebenen Verhältnissen eine vollständige Zerlegung des Stickoxydes gelingt.

Auf dieses Verhalten liesse sich ein Verfahren zur gasometrischen Analyse des Stickoxydes gründen, wenn beim Glühen der Spiralen nicht eine Erscheinung auftreten würde, welche ein solches Bestreben ganz unrealisierbar macht: es ist dies die Zerstäubung des Platins und seiner Stellvertreter. Schon nach wenigen Stunden sind einzelne Theile des Rohres, namentlich jene, die sich in der Nähe der Spirale befinden, mit einem schwarzen Spiegel bedeckt, der sich mitunter in Form eigenthümlicher Curven an die Innenwand anlegt. Gegen Ende des Versuches ist der Überzug so dicht, dass man oft Mühe hat, sich über die Farbe des Gases zu orientiren.

Natürlich war zu erwarten, dass das zerstäubende Metall Sauerstoff, Stickstoff und dessen Oxyde derart absorbiren würde, dass man aus der Zusammensetzung des Übrigbleibenden kaum einen Schluss auf die des ursprünglichen Gases zu ziehen berechtigt wäre. Versuche, welche zur Entscheidung der Frage mit Luft angestellt wurden, haben jene Vermuthung bestätigt. Beispielsweise wird eine der Röhren mit chlorcalciumtrockener Luft gefüllt und die Spirale acht Stunden in heftigem Glühen erhalten: Sauerstoffgehalt der Luft nun (nach eudiometrischer Analyse): 18.9% statt 20.87 ; Gewichtsverlust der Spirale = zerstäubtes Platin 3.5 mg oder 2% vom Gewicht des Drahtes. Ein andermal, wobei die Spirale nach fünfständigem Glühen abgeschmolzen war, fand man 19.2% Sauerstoff und 3.3 mg Gewichtsverlust.

Diese Erscheinungen änderten sich nicht, als man an Stelle des gewöhnlichen Platindrahtes solchen aus »reinstem« Platin nahm, um dem Einwand auszuweichen, es sei der Sauerstoffgehalt der eingeschlossenen Luft möglicherweise durch Verunreinigungen des Metalls vermindert worden. Auch die oben

erwähnten Legierungen des Platins verhielten sich nicht anders wie dieses selbst. Die Zerstäubung scheint im Stickoxyd intensiver zu sein, wie in der Luft.

Mit dem Angegebenen stehen die Daten in Einklang, die bei der Analyse von dem aus Stickoxyd erhaltenen Sauerstoff-Stickstoffgemisch gewonnen worden sind: der Sauerstoffgehalt war immer kleiner, als die Rechnung für reines Stickoxyd verlangt. Beispielsweise wurden 47·4, 47·7 und 46·7 Volumenprocente statt 50⁰/₀ gefunden.

Versuche mit glühendem Palladiumdraht, welcher nach Cl. Winkler Stickoxydul leicht zerlegt,¹ ergaben keine besseren Resultate. In dem oben beschriebenen Apparate zeigte die Spirale auch die Erscheinung des Zerstäubens, die das Resultat hier in noch höherem Masse beeinflussen musste. Als man die von Winkler für die Zersetzung von Lustgas empfohlene Capillare² anwandte, erschien das Stickoxyd nach einmaligem Passiren des Röhrchens noch braun, obwohl die Stromstärke derart war, dass eine kleine Steigerung derselben das Abschmelzen des Drahtes zur Folge hatte. Ein mehrmaliges Hin- und Hersenden einer und derselben Gasmenge (wie es Winkler beim Stickoxydul anrath) ist in unserem Falle natürlich ausgeschlossen, weil wir keine Sperrflüssigkeit haben, welche Salpetrigsäureanhydrid vollkommen intact liesse.

¹ Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, II, 427.

² Dasselbst, II, 260.