

Über die Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induction

von

F. Emich.

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

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

Schon wiederholt ist darauf hingewiesen worden, dass zum Einleiten der Reaction zwischen zwei Körpern manchmal die Gegenwart eines dritten erforderlich ist. Reine Körper verhalten sich dem entsprechend oft ganz anders als unreine.

Bunsen und Roscoë nennen in ihrer classischen Untersuchung über die Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas bekanntlich jeden Act, durch welchen der Zustand einer grösseren Verbindungsfähigkeit zwischen zwei Körpern hergestellt wird, »chemische Induction.« Später hat sich Kessler mit dem Gegenstand beschäftigt, indem er einige einschlägige Prozesse von allgemeinen Gesichtspunkten betrachtete.¹

Obwohl die hieher gehörigen Erscheinungen gewiss zum Theil von sehr verschiedenen Ursachen abhängig sind, möchte ich doch einige Fälle zusammenstellen, welche die Richtigkeit des eingangs Gesagten darthun.

Es soll vor Allem an die zahlreichen Beobachtungen von Traube erinnert werden, welcher u. A. lehrte, dass sich Blei, Zink, Palladiumwasserstoff, Natrium und Kupfer im trockenen

¹ Poggendorff's Annalen, **195** (1863) 218.

Zustände nicht oxydiren und dass wasserfreies Kohlenoxyd im trockenen Sauerstoff nicht brennt. Gelegentlich bemerkt er sogar: »Kein Körper vermag bei gewöhnlicher Temperatur auf Sauerstoff zu wirken.«¹

Einige andere Beispiele: Trockenes Chlor wirkt nicht auf gewisse Metalle,² Schwefelwasserstoff nicht auf Schwefeldioxyd bei Abwesenheit von Wasser,³ reine Salpetersäure reagirt nicht mit Schwefelwasserstoff.⁴ Stickoxyd und Schwefligsäureanhydrid sind nach einer Angabe im trockenen Zustande ohne Wirkung auf einander.⁵ Reine und unreine schweflige Säure verhalten sich zu chlorsaurem Silber u. s. w. ganz verschieden,⁶ flüssiger Chlorwasserstoff ist weniger reactionsfähig wie Salzsäure,⁷ trockenes Fluorwasserstoffgas ist ohne Wirkung auf Glas,⁸ Oxalsäure und Wasserstoffsuperoxyd reagiren nicht auf Permanganat bei Abwesenheit von Manganoxydulsalz.⁹ Reiner Thioharnstoff lässt sich schwer mit Quecksilberoxyd entschwefeln.¹⁰

Wenn wir, abgesehen von diesen zum Theil aufs Gerathewohl herausgegriffenen Beispielen noch auf die zahllosen Reactionen mit Sauerstoff- und Halogen-»Überträgern« verweisen, so erscheint wohl der Wunsch gerechtfertigt, es sollte womöglich jede chemische Reaction einmal mit sorgfältigst gereinigten Substanzen versucht werden.

Das Resultat eines solchen Experimentes mag wie immer ausfallen, es bleibt selbst dann werthvoll, wenn die Versuchs-

¹ Ber. der D. chem. Ges., **18**, 1881.

² Kreussler, Ber. der D. chem. Ges., 1891, 3947.

³ Cluzel, W. Schmid, Gmelin-Kraut's Handbuch, **1, 2**, 219.

⁴ Kemper, detto.

⁵ Leconte, Gmelin-Kraut's Handbuch, **1, 2**, 453. Eine gegen-theilige Angabe rührt von Thomson her.

⁶ Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen, 67.

⁷ Gmelin-Kraut's Handbuch, **1, 2**, 380.

⁸ Gmelin-Kraut's Handbuch, **1, 2**, 434.

⁹ Harcourt, Jahresbericht für Chemie, 1864, 9. R. Engel, Ber. der D. chem. Ges., 1891, Ref. 621. Kessler, Pogg. Ann., 195, 227 (1863).

¹⁰ Traube, Ber. der D. chem. Ges., **18**, 461.

bedingungen auch nur eine bestimmte Verunreinigung mit Sicherheit ausschliessen.¹

Von diesem Gesichtspunkte aus und mit Rücksicht auf den obcitirten Ausspruch Traube's habe ich untersucht, ob Stickoxyd und Sauerstoff aufeinander reagiren, wenn sie vollkommen getrocknet und von höheren Oxyden des Stickstoffes frei sind. Es wäre ja denkbar, dass sowohl Wasser wie Stickstofftetroxyd oder Salpetersäure »inducirend« auf das Gemisch $\text{NO} + \text{O}$ wirken.

Versuche.

1. Stickoxyd wird aus Eisensulfat + Kaliumnitrat + Salzsäure entwickelt, mit Wasser, Natronkalk und concentrirter Schwefelsäure gereinigt und längere Zeit durch ein dünnwandiges, Phosphorpentoxyd enthaltendes Glasrohr geleitet, das an beiden Enden entsprechend verjüngt ist. Nach dem Zuschmelzen bringt man dasselbe in ein weites, starkwandiges Rohr, welches ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid beschickt ist und dann wie das erste Röhrchen ausgezogen wird. Auch das weite Rohr wird nach dem Füllen mit Sauerstoff (aus Kaliumchlorat) zugeschmolzen.

Der so zusammengestellte Apparat kommt auf 8 Stunden in den Schiessofen, dessen Thermometer 125° zeigt, damit an den Wänden adhärendes Wasser sicher ausgetrieben wird und bleibt dann noch vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird eine Spitze des inneren Rohres durch Schütteln abgebrochen: sofort tritt Bräunung ein.

2. Die Gase bleiben in einem ebenso adjustirten Apparaten zehn Tage mit möglichst wasserfreiem Ätzkali in Berührung. Nach dem Zertrümmern des Innenrohres erfolgt augenblickliche Braunfärbung.

Diese (selbstverständlich wiederholt mit demselben Erfolge angestellten) Versuche zeigen, dass Stickoxyd

¹ Seit längerer Zeit beabsichtige ich in dieser Hinsicht u. A. auch das Chlorknallgas zu untersuchen; es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass es im absolut trockenen Zustande nicht lichtempfindlich ist.

und Sauerstoff auch dann aufeinander reagiren, wenn sie vorher andauernd mit Ätzkali oder Phosphorpentoxyd behandelt worden sind.

Traube's Satz: »Kein Körper vermag sich im trockenen Zustande direct mit Sauerstoff zu verbinden« findet mithin auf Stickoxyd nicht Anwendung.
