

Notiz über die Ursache der Bildung von Kohlenoxydgas bei der volumetrischen Bestimmung des Stickstoffes.

Von dem w. M. Professor A. Schrötter.

Herr Professor Limpricht hat im Octoberhefte der Annalen der Chemie und Pharmacie ¹⁾ auf eine, jedoch leicht vermeidliche Fehlerquelle bei der directen volumetrischen Bestimmung des Stickstoffes nach dem vortrefflichen Verfahren von Dumas aufmerksam gemacht. Dieselbe liegt in der Bildung von Kohlenoxydgas, welches das Volumen des Stickgases vermehrt. Das Auftreten des Kohlenoxydgases soll nach Limpricht in der Eigenschaft des metallischen Kupfers seinen Grund haben, die Kohlensäure schon bei der Temperatur zu Kohlenoxydgas reduciren zu können, welche bei den Stickstoffbestimmungen angewendet werden muss, um allen Stickstoff frei zu machen.

Auch ich habe wie Limpricht oft beobachtet, dass beim Erhitzen des Kupfers wieder Gasblasen erscheinen, die nicht vom Kali absorbirt werden, wenn auch vorher aus dem Verbrennungsrohre die atmosphärische Luft nahezu vollständig ausgetrieben war. Melsens ²⁾ hat ebenfalls schon vor langer Zeit ungefähr dieselben Erscheinungen beobachtet, so dass an der Richtigkeit der Thatsache nicht zu zweifeln ist. Es lag eben auch in meiner Absicht den Grund dieser Erscheinung zu ermitteln, als die angeführte Notiz erschien. Diese bestimmte mich aber um so mehr die Sache weiter zu verfolgen, als ich eine andere Ansicht über die Ursache dieses Auftretens von Kohlenoxydgas hatte, als die ist, welche Limpricht angibt.

Schon aus dem Grunde, weil Kupferoxyd so leicht durch Kohlenoxydgas reducirt wird, schien es mir weit wahrscheinlicher, dass die Reduction der Kohlensäure nicht durch das Kupfer, sondern durch

¹⁾ Bd. CVIII, S. 46, 1858.

²⁾ An. d. Ch. u. Pharm. Bd. LX, 112, 1846.

den Wasserstoff bewirkt wird, der demselben, wenn es durch Reduction von Kupferoxyd erhalten wurde, hartnäckig anhängt. Daher auch bei den directen Versuchen von Lämprecht die Bildung von Kohlenoxydgas eben diesem Wasserstoffe zugeschrieben werden müsste.

Bekanntlich wird die Kohlensäure bei der Glühhitze durch den Wasserstoff und umgekehrt das Wasser durch die Kohle und zwar in letzterem Falle in Wasserstoff und Kohlenoxydgas zerlegt. Um aber zu sehen, ob diese Zerlegung der Kohlensäure schon unter den hier vorausgesetzten Umständen geschieht, leitete ich ein wohl getrocknetes Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoffgas durch eine mit Porzellanstücken gefüllte, mit Blech umwickelte Glasröhre und erhitzte dieselbe ganz so, wie bei der Bestimmung des Stickstoffes. Es trat schon, ehe noch die volle Hitze erreicht war, reichliche Bildung von Wasser und Kohlenoxydgas ein.

Die Kohlensäure wird also durch Wasserstoff ebenso, wie durch viele Metalle schon bei der dunklen Rothglühhitze zu Kohlenoxydgas reducirt.

Bei der Weissglühhitze geht, wie schon Berzelius angibt, die Reduction des Kohlenoxydes durch Wasserstoff, wenn auch nur in unbedeutendem Grade, bis zur Abscheidung von Kohle. In der That muss auch diese Reduction bald eine Grenze erreichen. Diese ist nämlich durch die Temperatur gegeben, bei welcher das Wasser schon durch die Wirkung der Wärme allein zerlegt wird, indem dann die Kohle in dem frei werdenden Sauerstoffe verbrennt. Aus dieser, wie ich glaube noch zu wenig berücksichtigten Ursache werden gewisse Metalloxyde wie z. B. Zinkoxyd, wohl durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reducirt. Liegt nämlich die Temperatur, bei welcher der Wasserstoff die Kraft besitzt dem Metalle den Sauerstoff zu entziehen höher als die, bei welcher das Wasser durch die unmittelbare Wirkung der Wärme zerlegt wird, so ist eine Reduction durch Wasserstoff unmöglich, weil das gebildete Wasser sogleich wieder zerlegt wird, wodurch eben wieder Oxydation eintritt. Eine solche Grenze findet für den Kohlenstoff nicht Statt, da das Kohlenoxydgas durch die Wärme allein nicht zerlegt wird.

Es war nun weiter zu untersuchen, ob reines metallisches Kupfer, welches vorher nicht mit Wasserstoff in Berührung gekommen war, die Kohlensäure zu zersetzen vermag.

Ich leitete zu diesem Behufe trockene Kohlensäure langsam durch eine harte mit Blech umwickelte Verbrennungsröhre, die mit hellglänzenden, dünnen Kupferstreifen, wie sie durch Plattwalzen von Kupferdrath erhalten werden, und welche überhaupt die Kupferdrehspäne mit Vortheil ersetzen, angefüllt war. Die Länge der Kupferschicht betrug 50 Ctm. und es wurde so stark erhitzt, als dies überhaupt mit einem zur organischen Analyse dienenden Ofen bei ungehindertem Luftzuge und anhaltendem Zufächern von Luft möglich ist. Mit dem Erhitzen wurde begonnen, als der Apparat fast ganz mit Kohlensäure gefüllt war. Das durchgegangene Gas wurde zum grössten Theil vom Kali absorbirt, und die geringe übrig gebliebene Menge war nichts als Stickgas, das ohne Zweifel von der atmosphärischen Luft herrührte, die noch im Apparate zurückgeblieben war.

Dieser Versuch zeigt unzweifelhaft, dass reines Kupfer, welches früher nicht mit Wasserstoff in Berührung war, die Kohlensäure bei der Rothglühhitze nicht zu zerlegen vermag.

Es wurden nun feine, vorher gereinigte Kupferdrehspäne eine Zeit lang in Sauerstoffgas erhitzt, bis sie, wenn auch nicht vollständig, doch bis zu einem gewissen Grade in Kupferoxyd umgewandelt waren. Dann wurden sie in derselben Röhre mittelst Wasserstoffgas reducirt, und endlich liess ich nach dem Erkalten des Apparates einen Strom trockener atmosphärischer Luft, die vorher durch eine mit Baumwolle gefüllte Röhre gegangen war, während einer halben Stunde über das Kupfer strömen. Diese so behandelten Kupferspäne wurden nun wie vorher in Kohlensäure stark erhitzt, nachdem vorher fast alle atmosphärische Luft aus der Röhre verdrängt war. Aber auch in diesem Falle wurde kein Kohlenoxydgas, sondern nur eine sehr kleine Menge von Stickgas erhalten.

Die Kohlensäure war also auch in diesem Falle unzersetzt geblieben.

Es blieb nun noch übrig blättriges Kupferoxyd mit Wasserstoff zu reduciren und nachdem es darin erkaltet war, Kohlensäure durch die Röhre zu leiten und diese dann zu erhitzen. Unter diesen Umständen wurde nun, ganz wie Limpricht angibt, Kohlenoxydgas erhalten.

Aus diesen Versuchen geht wohl unzweifelhaft hervor:

1. Dass die Kohlensäure durch Wasserstoffgas schon bei schwacher Rothglühhitze zu Kohlenoxydgas reducirt wird.

2. Dass reines metallisches Kupfer, welches vorher nicht mit Wasserstoffgas in Berührung war, selbst bei stärkerer Rothglühhitze die Kohlensäure nicht zu zerlegen vermag.

3. Dass die von Limplicht beobachtete Entwicklung von Kohlenoxyd lediglich von der reducirenden Wirkung des Wasserstoffes auf die Kohlensäure herrührt, welcher, wie schon mehrfach beobachtet wurde, dem Metalle hartnäckig anhängt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1859

Band/Volume: [34](#)

Autor(en)/Author(s): Schrötter Anton von Kristelli

Artikel/Article: [Notiz über die Ursache der Bildung von Kohlenoxydgas bei der volumetrischen Bestimmung des Stickstoffes. 27-30](#)