

Ueber das Zerfallen des Kohlenoxyds, der
schwefligen Säure, der Chlorwasserstoffsäure
und der Kohlensäure, und über die Zer-
setzung des Ammoniaks;
von *H. Sainte-Claire Deville* *).

In einer kürzlich gemachten Mittheilung habe ich gezeigt, wie man das Zerfallen (die theilweise Zersetzung bei einer Temperatur, welche unterhalb der Temperatur der vollständigen Zersetzung liegt) des Kohlenoxyds mittelst eines Apparats nachweisen kann, dessen Beschreibung, ich hier nicht noch einmal zu geben brauche **). Ich will nur erinnern, dafs derselbe wesentlich besteht aus einem Porcellanrohr, welches man auf die höchste Temperatur erhitzen kann, und aus einem dasselbe seiner ganzen Länge nach durchziehenden engen Metallrohr, welches mittelst eines durchfließenden Wasserstroms auf gewöhnlicher Temperatur erhalten wird. Der Zwischenraum mit ringförmigem Querschnitt, in welchem das dem Versuche gerade unterworfenene Gas circulirt, setzt sich also aus zwei Wandungen zusammen, deren Temperaturen um 1500° verschieden sein können.

1) *Schweflige Säure.* — Läßt man durch diesen Apparat, welchen ich zur Abkürzung den mit dem heißen und dem kalten Rohr nennen werde, bei einer Temperatur von etwa 1200° einen Strom vollkommen trockener und durch Wasser absorbirbarer schwefliger Säure streichen, so erhält man ohne die geringste Schwierigkeit eine theilweise Zersetzung der schwefligen Säure zu Schwefel und wasserfreier Schwefel-

*) Compt. rend. LX, 317.

**) Vgl. diese Annalen CXXXIV, 122.

säure. Das von mir angewendete Metallrohr bestand aus Kupfer, welches galvanoplastisch mit einer dicken Schichte reinen Silbers überzogen war *); das Silber übt bekanntlich selbst bei etwa 300° keine merkliche Einwirkung auf die schweflige Säure aus, und also gewiß keine bei 10°, auf welcher Temperatur das Metallrohr bei meinen Versuchen constant erhalten wurde. Wenn der Strom von schwefliger Säure einige Stunden lang hindurchgestrichen war, zeigt sich das aus dem Apparat genommene, mit Silber überzogene Rohr an seiner Oberfläche stark durch Schwefelsilber geschwärzt und außerdem mit einer Schichte wasserfreier Schwefelsäure überzogen, welche sofort die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und in Chlorbaryumlösung einen beträchtlichen Niederschlag hervorbringt.

Die schweflige Säure ist also zerfallen oder unvollständig zersetzt worden zu Schwefel, welcher sich auf dem Silber abschied, und zu Sauerstoff, welcher bei dem Zusammenreffen mit der überschüssigen schwefligen Säure unter den später angegebenen Umständen wasserfreie Schwefelsäure bildete. Die schweflige Säure ist bisher immer als ganz unzersetztbar durch die Hitze betrachtet worden **).

Ich habe in meiner letzten Mittheilung gezeigt, welche innige Beziehungen zwischen den Wirkungen des electricischen Funkens und den mittelst des Apparates mit dem heißen und

*) Ich verdanke Herrn P. Christofle alle die Apparate dieser Art, welche ich angewendet habe; sie bestehen aus Kupfer, welches mit der größten Vollkommenheit mit Silber, Gold oder Platin überzogen ist.

***) Die Zersetzung der schwefligen Säure zu Schwefel und wasserfreier Schwefelsäure durch den von einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat gelieferten Funkenstrom war 1860 durch Buff und Hofmann beobachtet worden; vgl. diese Annalen CXIII, 145.

dem kalten Rohre bewirkten Zersetzungen oder Verbindungen bestehen. Die Aehnlichkeit der beiden Arten von Wirkungen tritt bei jedem Versuche deutlicher hervor.

So wird die schweflige Säure durch den electricischen Funken des *Ruhmkorff'schen* Apparates zu Schwefel und Schwefelsäure zersetzt. Diefs läßt sich mittelst zwei sehr einfacher Versuche beweisen. Man füllt zwei kleine graduirte Eudiometer mit reiner schwefliger Säure; in das eine bringt man einige Tropfen einer Lösung von Chlorbaryum in gesättigter wässeriger schwefliger Säure; in das andere bringt man Schwefelsäurehydrat. Man läßt in den beiden Eudiometern den electricischen Funken einige Tage lang hindurchschlagen, und man sieht das Quecksilber *) in den beiden Eudiometern bis zu den Platindrähten steigen, d. h. das verschwindende Gas vollständig ersetzen. Es scheidet sich beträchtlich viel Schwefel oben in den Eudiometern ab, und die zugleich entstandene Schwefelsäure wird in dem einen Falle von der Chlorbaryumlösung unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt, in dem anderen Falle von dem Schwefelsäurehydrat unter Bildung von rauchender Schwefelsäure aufgenommen. Der erste dieser beiden Versuche lehrt die Natur der gebildeten Producte kennen; der zweite zeigt, daß der von der Chlorbaryumlösung gelieferte Wasserdampf keinen Einfluß auf die Zersetzung ausübt.

Läßt man den electricischen Funken in schwefliger Säure über Quecksilber, ohne daß eine absorbirende Flüssigkeit zugesetzt ist, durchschlagen, so zersetzt sich das Gas theilweise, und Schwefel scheidet sich ab. Aber die Zersetzung

*) Bei diesen Versuchen muß man immer die freie Oberfläche des Quecksilbers mit einer Schichte concentrirter Schwefelsäure überdecken, um die Luft zu verhindern, längs der vom Quecksilber nicht benetzten Glaswandungen in das Innere des Eudiometers einzudringen.

stockt, wenn die Tension der wasserfreien Schwefelsäure eine gewisse Gröfse erreicht hat, welche allzu wechselnd war als dafs sie hier angegeben werden könnte. Dieser Versuch zeigt jedoch, dafs die Zerfallungs-Tension bei der durch den electricischen Funken den Gasparkeln mitgetheilten Temperatur beträchtlich ist.

Läfst man den Funken auf ein Gemische von 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff über Schwefelsäurehydrat einwirken, so verbinden sich die Gase vollständig und sehr rasch unter Bildung von wasserfreier Schwefelsäure, die von dem Schwefelsäurehydrat ohne Ausscheidung von Schwefel absorbirt wird. Dieser Versuch beweist, dafs die Bildung von Schwefelsäure bei dem Zerfallen der schwefligen Säure eine secundäre Erscheinung ist, welcher die Zersetzung der schwefligen Säure zu sich abscheidendem Schwefel und zu Sauerstoff, der sich im Entstehungszustand mit der überschüssigen schwefligen Säure vereinigt, vorhergeht.

2) *Chlorwasserstoffsäure.* — Die Chlorwasserstoffsäure hat bis jetzt allen Versuchen widerstanden, welche man angestellt hat um sie einfach durch Hitze in ihre Elemente zu zerlegen *). Es ist leicht, hierfür den Grund einzusehen : erstlich ist offenbar ihre Zerfallungs-Tension bei hohen Temperaturen sehr gering, und dann verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff so leicht, dafs man sich nicht vorstellen kann, wie die unter dem Einflufs der Hitze momentan von einander getrennten Elemente bei dem Erkalten unvereinigt bleiben können. Es mußte somit ein Kunstgriff in Anwendung gebracht werden, welcher die Anwendung des Apparates mit dem heifsen und dem kalten Rohr erlaube.

Ich hatte zuerst als kaltes Rohr ein versilbertes Rohr benutzt, welches mit sehr reiner und empfindlicher Lack-

*) Vgl. diese Annalen CXIII, 149.

mustinctur überzogen war, wie man sie nach Luynes' schönem Verfahren jetzt erhalten kann. Die durch das, auf mindestens 1500° erhitzte Porcellanrohr streichende Chlorwasserstoffsäure röthete die Lackmustinctur stark ohne sie in anderer Weise zu verändern. Aber da vollkommen trockenes Chlor nur eine sehr schwache, wenn irgend eine Wirkung auf ganz trockene Farbstoffe ausübt, so beweist dieser Versuch nur eine Thatsache, um deren willen ich desselben erwähne: dafs nämlich das kalt gehaltene Rohr an keiner Stelle seiner Oberfläche sich merklich über die Temperatur des dasselbe durchströmenden Wassers erhebt. Und doch befindet es sich in einer Umgebung von so hoher Temperatur, dafs das Auge nicht den Glanz des hervorgebrachten Lichtes ertragen kann.

Ich ersetzte die Lackmustinctur durch Quecksilber, welches mit dem Silber des Rohres sich amalgamirend an der Oberfläche des letzteren eine spiegelnde Schichte hervorbringt, in welcher nur ein geringer Quecksilbergehalt enthalten sein darf. Pebal und ich haben gezeigt, dafs Chlorwasserstoff auf das Quecksilber bei 360° in keiner Weise einwirkt, während Chlor durch Quecksilber mit grosser Leichtigkeit absorbirt wird. Indem ich constant kalt gehaltenes Quecksilber in eine sehr heisse Atmosphäre brachte, in welcher ich freies Chlor neben einem grossen Ueberschufs von Chlorwasserstoff vermuthete, hatte ich ein sehr sicheres und sehr empfindliches Reagens auf Chlor. Ich liess also in den Apparat mit dem heissen und dem kalten Rohre Chlorwasserstoffgas treten (dieses war vollständig absorbirbar durch Wasser und von einem etwaigen Chlorgehalt durch längere Berührung mit einer Lösung von Eisenvitriol befreit), welches zwischen der Wandung des auf etwa 1500° erhitzten Porcellanrohres und der auf 10° erhaltenen, mit Silberamalgam überzogenen Oberfläche des Metallrohres strömte. Ich erhielt

nach einigen Stunden ein ganz scharfes Resultat. Das Quecksilber und selbst das Silber hatten sich oberflächlich mit etwas Chlor verbunden, denn bei dem Befeuchten des amalgamirten Rohres mit Ammoniakflüssigkeit schwärzte sich das Rohr und in der Ammoniakflüssigkeit löste sich eine kleine Menge Chlorsilber. Es war also Chlor frei geworden, und bei einem Versuche, bei welchem ich eine ganz besondere Sorgfalt darauf verwandte dafs die Apparate ganz dicht schliessend seien, sammelte ich einige Cubikcentimeter eines brennbaren Gases auf, welches eine erhebliche Menge Wasserstoff enthält. Ich mufs jedoch sagen, dafs diese Mengen Chlor und Wasserstoff nur sehr klein sind, was mich annehmen läfst, dafs die Chlorwasserstoffsäure bei etwa 1500°*) eine merkliche aber sehr schwache Zerfallungs-Tension besitzt.

Die Einwirkung des electrischen Funkens auf das Chlorwasserstoffgas führt genau zu denselben Folgerungen.

Läfst man durch reine und trockene Chlorwasserstoffsäure, die in einem in Quecksilber tauchenden Eudiometer enthalten ist, die Funken eines Ruhmkorff'schen Apparates während viermal vierundzwanzig Stunden hindurchschlagen, so tritt Anfangs Volumverminderung ein, während zugleich die Oberfläche des Quecksilbers matt wird indem sie sich mit Chlorür überzieht; dann bleibt das Volum unverändert und das Quecksilber verändert sich nicht weiter. Die Analyse des dann noch bleibenden Gases wies darin freien Wasserstoff nach.

		Zersetzte Menge
Volum d. Chlorwasserstoffsäure	312	
Volum d. Gases nach Einwirkung d. Funken	290	0,07
Volum d. Wasserstoffs	18	
Volum d. Wasserstoffs, berechnet	11	

*) Wenn die Temperatur sehr hoch ist, findet man an der Oberfläche des kalt gehaltenen Rohres ein pulveriges Gemenge von Chloraluminium und Chlorkalium, herrührend von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den Feldspath, mit welchem das Porcellan überzogen ist.

Dieses Resultat entspricht einer äußerst kleinen Zerfallungs-Tension, wie ich später zeigen werde.

3) *Kohlenoxyd.* — In meiner letzten Mittheilung habe ich gezeigt, daß man mittelst des Apparates mit dem kalten und dem heißen Rohr das Kohlenoxyd zum Zerfallen bringen kann, so daß sich Kohlensäure bildet und Kohlenstoff ausscheidet. Es geht hieraus hervor, daß das Kohlenoxyd selbst bei Gegenwart von Kohlenstoff sich theilweise zu Kohlensäure umwandeln muß.

In der That : bringt man in ein Rohr aus grünem Glase eine abgewogene Menge Kienrufs, welcher lange Zeit in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas geglüht war, läßt man über diesen Kienrufs vollkommen reines Kohlenoxydgas streichen und läßt endlich das aus dem Apparat austretende Gas in Barytwasser oder in die Kalilösung eines Liebig'schen Kugelapparates treten, so constatirt man, daß das Gewicht des Rohres mit Kienrufs in Folge der darin vorgegangenen Ausscheidung von Kohlenstoff merklich zugenommen hat und daß die absorbirenden Flüssigkeiten eine entsprechende Menge Kohlensäure aufgenommen haben. Dieses Zerfallen ist bei der Schmelztemperatur des Glases sehr schwach, welche Temperatur man jedoch erreichen muß, was diesen letztbesprochenen Versuch sehr schwierig macht. Auch habe ich nur 4 Milligramm Kohlenstoff in dem den Kienrufs enthaltenden Rohr ausgeschieden und 18 Milligramm Kohlensäure in den Absorptionsröhren erhalten, als ich den Versuch einige Stunden lang dauern ließ. Aber wendet man ein Porcellanrohr an der Stelle des Glasrohrs an und begnügt sich damit, nur die Kohlensäure zu wägen, so kann man, bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Silbers liegenden Temperatur, sehr rasch mehrere Decigramm Kohlensäure sich bilden lassen, indem man 10 bis 15 Liter Kohlenoxydgas über geglühten Kienrufs leitet. So beweist man die anscheinend paradoxe

Behauptung, dafs das Kohlenoxyd bei der Berührung mit zum Rothglühen erhitzter Kohle theilweise zu Kohlensäure umgewandelt wird.

Es geht auch aus meinen früheren Versuchen über die Kohlensäure hervor, dafs dieselbe bei hoher Temperatur, und zwar auch bei Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoff, sich theilweise umwandeln und zerfallen kann zu Kohlenoxyd und Sauerstoff. Es folgt hieraus, dafs ein Gemische von Sauerstoff und Kohlensäure bei dem Durchstreichen durch ein rothglühendes Porcellanrohr kohlenoxydhaltig wird. Diese Behauptung, welche wie die vorhergehende anscheinend paradox ist, findet jedoch ihren Beweis in den denkwürdigen Versuchen*) von Dumas und Stas über das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs. Diese Forscher fanden, dafs bei dem Verbrennen von Diamant, von Graphit, von Kohlenstoff überhaupt, selbst wenn die Verbrennung in einem grossen Ueberschufs von Sauerstoff vor sich geht, niemals reine Kohlensäure entsteht sondern immer ein Gemische dieses Gases mit erheblichen Mengen Kohlenoxydgas, und dafs dieses Gemische über rothglühendes Kupferoxyd geleitet werden mufste, damit man ein durch Kali vollständig absorbirbares Gas erhalte.

Der electriche Funken, welcher in derselben Art wie der Apparat mit dem heifsen und dem kalten Rohr wirkt, zeigt diese Zerfallungs-Erscheinungen in der deutlichsten Weise; man könnte dieselben sogar messen, wenn man die Temperatur kennte, die der Funken den Gasparkeln, durch die er geht, mittheilt, welche Temperatur der Natur der Sache nach von der specifischen Wärme und der Dichtigkeit des Gases abhängt.

*) Diese Versuche haben Favre und Silbermann bestätigt, und bei ihren Untersuchungen der Kohlenoxyd-Bildung Rechnung getragen.

Bringt man in ein Eudiometer 220 Vol. reines Kohlenoxydgas und läßt den Funken 72 Stunden lang hindurchschlagen, so vermindert sich das Volum des Gases auf 217 oder 217,5 Vol. In diesem Gas zeigt Kali 5 Vol. Kohlensäure an *), wonach die Menge des durch den Funken zersetzten Kohlenoxyds nur 22 Tausendtel der Gasammtmenge dieses Gases beträgt. Die Zerfallungs-Tension des Kohlenoxydgases ist also bei einer schon sehr hohen Temperatur ungemein klein, wie diefs auch aus meinen Versuchen mit dem Apparat aus dem heißen und dem kalten Rohre hervorgeht.

Aber diese Tension ist doch hinreichend groß dafür, daß man, indem man sie jeden Augenblick aufhebt, die vollständige Zersetzung des Kohlenoxyds zu Kohlenstoff und Kohlensäure bewirken kann. Man erreicht diefs, indem man in das Eudiometer über das Quecksilber eine übersättigte Kalilösung einführt. Die obere Wölbung der Eudiometer-Röhre erfüllt sich mit einem Schnee von sehr leichtem Kienrufs, welchen man von Zeit zu Zeit fallen läßt, um dem Funken zu ermöglichen, sich frei zu entwickeln, und das Quecksilber steigt bis an die Platindrähte. Das Kohlenoxyd hat sich dann vollständig zu Kohlenstoff, der auf dem Glas ausgeschieden ist, und zu Kohlensäure, die durch die Kalilauge absorbiert ist, umgewandelt. Es sind fünf- bis sechsmal vierundzwanzig Stunden dafür nöthig, daß die Umwandlung ein vollständige sei **).

*) Der Rückstand ist reines, durch Kupferchlorür vollständig absorbirbares Kohlenoxydgas.

***) Ich wende nur sehr kurze Funken an und vermeide, den Strom so stark sein zu lassen, daß die Platinspitzen oder Drähte erglühen. In gewissen Fällen würde der Character der Einwirkung des Funkens dadurch ein ganz anderer werden.

4) *Kohlensäure.* — Die von mir über das Zerfallen der Kohlensäure ausgeführten Versuche ließen mich vermuthen, daß die Zerfallungs-Tension dieses Gases bei Temperaturen von ungefähr 1200° eine schon recht starke sein müsse. Und in der That bewirkt der electriche Funken die Zersetzung der Kohlensäure *) in der Art, daß das Volum des Gases nach dreimal vierundzwanzig Stunden um 1 Siebentel des ursprünglichen Volums zugenommen hat; und da die Volumzunahme der Hälfte des Volums der zersetzten Kohlensäure entspricht, so beträgt die letztere 28 pC. von dem ursprünglich angewendeten Gasvolum. Die Analyse des rückständigen Gases ergab folgende Resultate :

	Verhältn. d. Volume	
Sauerstoff	12,2	1
Kohlenoxyd	24,0	2
Kohlensäure	63,8	5
	<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/>	
	100,0.	

Diese Zahlen bestätigen ganz, was ich vermuthete.

Die Kohlensäure läßt sich vollständig in der Art zersetzen, daß man auf das Quecksilber in dem Eudiometer eine Phosphorkugel bringt. Man erhält so nach einigen Tagen an der Stelle der Kohlensäure ein dem des angewendeten Gases gleiches Volum Kohlenoxyd. Zur Vervollständigung der Zersetzung muß man von Zeit zu Zeit die Wirkung des Phosphors durch Schmelzen desselben mittelst einiger Kohlen anregen. Es kommt dann vor, daß eine lebhaftere Verbrennung des Phosphors in der Glasröhre unter Bildung von flockiger Phosphorsäure vor sich geht. Schon nach vierundzwanzig Stunden ist die Kohlensäure fast vollständig zersetzt, wie dieß die folgende Analyse nachweist :

*) Vgl. diese Annalen CXIII, 141.

Rückständige Kohlensäure	36
Reines Kohlenoxyd	290
Angewendete Kohlensäure	326.

5) *Ammoniak.* — Unterwirft man Ammoniakgas der Einwirkung des electricischen Funkens während einiger Stunden, bis das Volum sich genau verdoppelt zu haben scheint, so beobachtet man bei dem Einbringen einiger Tropfen Wasser in das Eudiometer keine merkliche Absorption, und es hat den Anschein, als ob die Zersetzung eine ganz vollständige sei. Aber wenn man an der Stelle des Wassers einige Blasen Chlorwasserstoffgas eintreten läßt, trübt ein sehr schwacher Rauch deutlich das Gemische von Stickgas und Wasserstoffgas, zu welchem sich das Ammoniakgas umgewandelt hat. Die Zersetzung war also keine ganz vollständige. Hieraus ergibt sich eine Erklärung für den folgenden Versuch. Nachdem 1 Vol. Ammoniakgas so vollständig wie möglich durch den electricischen Funken zu 2 Vol. eines Gemisches von Stickgas und Wasserstoffgas zersetzt worden ist, bringt man 1 Vol. Chlorwasserstoffgas in das Eudiometer und läßt den Funken von Neuem 8 bis 10 Stunden lang durchschlagen. Nach Verlauf dieser Zeit ist der obere Theil des Apparates mit einer Schichte Salmiak bekleidet und das Quecksilber bis an die Platindrähte gestiegen.

Um den Versuch in genauerer Weise anzustellen, ist es besser, in das Gemische von Wasserstoffgas und Stickgas etwas weniger als das halbe Volum von demselben an Chlorwasserstoffgas einzuführen, den Funken hindurchschlagen zu lassen bis das Quecksilber nicht mehr höher steigt, und das noch rückständige Gas zu analysiren. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten :

		Verhältnifs
Ammoniakgas	53	53 1
Stickstoff u. Wasserstoff nach Einw. d. Funkens	106	106 2
Zugefügter Chlorwasserstoff	47	} 52,5 1
Rückstand (Stickstoff u. Wasserstoff)	$11 \times \frac{1}{3}$	

Läfst man durch den Apparat mit dem heißen und dem kalten Rohr ein gut gereinigtes Gemische von Stickgas und Wasserstoffgas gehen, wie es durch Zersetzung des Ammoniaks mittelst glühenden Kupfers erhalten wird, welchem Gemische Chlorwasserstoffgas nahezu im Verhältniß der Aequivalentgewichte zugesetzt ist, so erhält man auf dem kalten Rohre sehr kleine Mengen Salmiak abgesetzt. Damit der Versuch streng beweisend sei, ist es nöthig, die Gase vor und nach ihrer Mischung durch lange, kalt gehaltene und mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthaltende Röhren streichen zu lassen; um die Anwesenheit von Ammoniak in dem sehr complicirt zusammengesetzten Absatz *), der sich auf dem kalten Rohr abgeschieden hat, nachzuweisen, muß man die Oberfläche desselben mit concentrirter Kalilösung befeuchten. Man erkennt dann leicht das Ammoniak an dem dabei auftretenden Geruch und den an einem mit Salzsäure benetzten Glasstab sich zeigenden weißen Nebeln.

So zeigt sich fortwährend diese merkwürdige Analogie zwischen den Wirkungen, welche auf zusammengesetzte Körper oder auf Gasgemische einerseits der electriche Funken und andererseits der Apparat mit dem heißen und dem kalten Rohr ausübt, in welchen beiden Fällen die Körper dem Einfluß eines raschen Erkaltens nach vorgängigem Erhitzen auf die höchste Temperatur unterliegen.

*) Dieser Absatz, dessen Elemente theilweise aus dem Feldspath des Porcellans herkommen (vgl. die Anmerkung zu S. 99), ist ein Hinderniß für die vollständigere Darlegung des Vorgangs; er hebt sehr rasch die Leitfähigkeit der kalt gehaltenen Wandung auf, woraus sich erklärt, weshalb der Salmiak sich direct und ausschließlich auf der metallischen Oberfläche absetzt.
