

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1861. Band II.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1861.

In Commission bei G. Franz.

835 - 7

- 2) Herr Conrad Hofmann hielt einen Vortrag über
„Carls des Grossen Pilgerfahrt nach Jerusalem
und Constantinopel“ (ein altfranzösisches Gedicht).
-

Mathematisch - physikalische Classe.

Sitzung vom 9. November 1861.

Herr Schönbein in Basel überreichte durch Herrn Baron
v. Liebig eine Abhandlung

„Beiträge zur nähern Kenntniss der Nitrifi-
cation.“

*Ueber die Bildung der Salpetersäure und Nitrate aus gewöhnlichem
Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einflusse der Electricität.*

Obwohl schon bald ein Jahrhundert verflossen ist, seit
Cavendish die wichtige Entdeckung machte, dass freier Sauer-
stoff und Stickstoff unter electrischem Einfluss und bei Anwe-
senheit von Wasser oder einer alkalischen Salzbasis zu Salpe-
tersäure sich vereinigen, so hat man doch dieser Thatsache
seither nicht die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt und sich
damit begnügt, sie Jahr für Jahr aus einem Lehrbuch in ein
anderes überzutragen, ohne ihr wesentlich Neues beizufügen.
So ist namentlich meines Wissens noch nicht festgestellt wor-
den, ob in dem Cavendish'schen Versuche die Salpetersäure
mit einem Schlag entstehe oder ihrer Erzeugung die Bildung
einer niedern Oxidationsstufe des Stickstoffes vorausgehe.

Ich habe es desshalb nicht für überflüssig erachtet, etwas
genauer als bisher geschehen, die Vorgänge kennen zu lernen,

welche bei der Einwirkung electrischer Funken sowohl auf ein trockenes Gemeng gewöhnlichen Sauerstoff- und Stickgases, als auch auf das gleiche, aber mit Wasser oder Kalilösung in Berührung stehende Gasgemeng stattfinden, und da die aus meinen Versuchen gewonnenen Ergebnisse einigen Aufschluss über den in Frage stehenden Gegenstand gewähren, so dürften sie wohl der Mittheilung werth sein.

Lässt man mit Hilfe eines kräftigen Inductionsapparates durch ein trockenes Gasgemeng, in welchem auf ein Maass Stickgases 4 — 5 Maasse Sauerstoffgases kommen, electrische Funken schlagen, so treten bald im Versuchsgefässe Dämpfe auf, welche schon durch Farbe und Geruch deutlich genug als Untersalpetersäure sich zu erkennen geben und die nicht wieder verschwinden, wie lange auch darin das Funkenspiel andauern mag. Aus dieser Thatsache scheint hervorzugehen, dass unter dem Einflusse der Electricität Sauerstoff und Stickstoff nur zu Untersalpetersäure sich vereinigen, trotz des Umstandes, dass in dem Gasgemeng mehr als genug Sauerstoff vorhanden ist, um den anwesenden Stickstoff zu Salpetersäure zu oxidiren.

Da aber die wasserfreie Salpetersäure unter dem Einflusse der Wärme so leicht in NO_4 und O zerfällt, so wäre es zwar nicht unmöglich, dass gleich anfänglich NO_5 sich erzeugte, deren Dämpfe jedoch durch die Hitze der durchschlagenden Funken immer wieder in NO_4 und O zerlegt würden. Es lässt sich desshalb aus dem Ergebniss dieses Versuches nicht mit Sicherheit abnehmen, ob das dabei zum Vorschein kommende NO_4 ein ursprüngliches oder abgeleitetes Erzeugniss sei. Aber auch noch auf eine andere Weise könnte NO_4 als secundäres Produkt auftreten: es wäre nämlich möglich, dass unter electrischem Einflusse der Stickstoff mit dem Sauerstoff nur zu Stickoxid sich verbände und dieses NO_2 unmittelbar nach seiner Entstehung mit dem vorhandenen noch freien Sauerstoffe zu Untersalpetersäure zusammenträte.

Wie sich zum voraus erwarten lässt, fallen die Ergebnisse des Versuches anders aus, falls das Gasgemeng mit Wasser in

Berührung steht. Hat unter diesen Umständen das Durchschlagen der Funken nur wenige Minuten lang angedauert und erhält man die Flüssigkeit während dieses Vorganges in Bewegung, so wird das Wasser schon deutlich sauer reagiren, überdiess aber auch noch die Eigenschaft besitzen, den Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen, welche Färbung eine gleich stark verdünnte Lösung reiner Salpetersäure nicht hervorbringt. Es verhält sich somit unsere Flüssigkeit wie ein aus verhältnissmässig viel Wasser und wenig Untersalpetersäure erhaltenes Gemisch.

Bei fortgesetztem Electrisiren des Gasgemenges nimmt die Menge der oxidirenden (das Jodkalium zersetzenden) Materie nach und nach zu, um jedoch allmählich wieder sich zu vermindern und bei hinreichend langem Funkenspiel gänzlich zu verschwinden, so dass nun das Wasser nichts anderes mehr als Salpetersäure enthält und desshalb den Jodkaliumkleister nicht mehr bläut.

Diese Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Electricität auf sauerstoffhaltiges Stickgas sofort nicht die Salpetersäure, sondern nur Untersalpetersäure entsteht, (sei es auf eine unmittelbare Weise oder durch Oxidation primitiv gebildeten Stickoxides) und NO_5 zunächst in Folge des Zusammentreffens von NO_4 mit Wasser gebildet werde. Denn würde die Salpetersäure unmittelbar aus der unter electrischem Einflusse bewerkstelligten Verbindung des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe hervorgehen, so sieht man nicht ein, wesshalb das Wasser zu Anfang des Versuches noch etwas Anderes als Salpetersäure, d. h. eine niedrigere Oxidationsstufe des Stickstoffes enthalten und warum erst bei längerem Electrisiren des Gasgemenges die Flüssigkeit wie reine Salpetersäure sich verhalten sollte. Da nämlich diese Säure im Augenblick ihrer Bildung einen Ueberfluss an Wasser vorfände, so könnte sie von demselben auch sofort aufgenommen und dadurch der zersetzenden Wirkung der electrischen Funken entzogen werden. Meinen frühern Versuchen gemäss liefert die Untersalpetersäure, mit

welcher Menge Wassers sie auch versetzt werden mag, niemals ein Gemisch, welches bloss Salpetersäure enthielte: immer findet sich darin noch eine Stickstoffverbindung vor, welche unter Entbindung von NO_2 Jod aus dem Jodkalium abscheidet, eine Wirkung, welche die vollkommen reine und stark verdünnte Salpetersäure nicht hervorbringt, wesshalb diese auch den Jodkaliumkleister völlig ungebläut lässt. Ich halte diese oxidirende Verbindung für $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$, welche man indessen auch für $\text{NO}_3 + \text{HO}$ ansehen mag. Sei sie aber diess oder jenes, Thatsache ist, dass dieselbe durch den ozonisirten Sauerstoff leicht in Salpetersäure verwandelt wird, wie ich mich hievon durch zahlreiche Versuche überzeugt habe.

Diess vorausgeschickt, lassen sich nun die bei dem Cavendish'schen Versuche stattfindenden Vorgänge unschwer begreifen, für den Fall nämlich, dass dabei eine gehörige Menge Wassers und ein Gasgemeng angewendet werde, in welchem auf zwei Maasse Stickgases, wenigstens sieben Maasse Sauerstoffes kommen. Unter diesen Umständen findet zunächst entweder auf eine primitive oder secundäre Weise die Bildung von Untersalpetersäure statt, welche mit dem vorhandenen Wasser unverweilt in NO_5 und NO_3 , zum Theil wohl auch in NO_2 sich umsetzt, und da zur Bildung von NO_5 und NO_3 u. s. w. der im Gasgemeng vorhandene Sauerstoff nicht aufgebraucht wird, so verwandelt sich unter electrischem Einflusse der Rest dieses Gases in Ozon, durch welches das anwesende NO_2 nach und nach zu NO_5 oxidirt wird. Es würde somit die während des Cavendish'schen Versuches gebildete Salpetersäure einen gedoppelten und zwar abgeleiteten Ursprung haben: einmal entstünde sie durch die Umsetzung von NO_2 in NO_5 und NO_3 und dann durch die Oxidation der letztern Verbindung mittelst ozonisirten Sauerstoffes. Es wird wohl kaum noch der Bemerkung bedürfen, dass während des Cavendish'schen Versuches alle die bezeichneten Vorgänge gleichzeitig stattfinden und so lange andauern werden, bis aller vorhandener Stickstoff zu Salpetersäure oxidirt ist.

Wendet man bei diesem Versuch anstatt des Wassers Kali- oder Natronlösung an, so werden Ergebnisse erhalten, die zu den gleichen Schlüssen führen, welche wir aus den vorhin angeführten Thatsachen gezogen haben. Hat das Funkenspiel in dem Gasgemeng nur kurze Zeit gedauert, so wird die alkalische Flüssigkeit, wenn mit SO_3 angesäuert, den Jodkaliumkleister schon tief bläuen, welche Reaction die Anwesenheit eines Nitrites ausser Zweifel stellt. (Man sehe hierüber meine frühern Mittheilungen.) Lässt man die Einwirkung der Electricität lange genug fortdauern und schüttelt man jeweilen die alkalische Lösung mit dem Luftgehalt des Versuchsgefässes zusammen, so verschwindet allmählich das salpetrichsaure Salz wieder und enthält nun die Flüssigkeit blosses Nitrat, wie daraus erhellt, dass dieselbe den mit verdünnter SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläut.

Entsteht nach meiner Annahme bei der Einwirkung der Electricität auf unser Gasgemeng nur Untersalpetersäure, so wird sich dieselbe mit dem gelösten Alkali sofort in Nitrit und Nitrat umsetzen und da meinen frühern Angaben gemäss auch das salpetrichsaure Kali u. s. w. durch den ozonisirten Sauerstoff ziemlich rasch in Nitrat verwandelt wird, so muss bei unserem Versuche diese oxidirende Wirkung durch das gleichzeitig entstehende Ozon hervorgebracht, d. h. das gebildete Nitrit allmählich zu Nitrat oxidirt werden, so dass wir dem erhaltenen salpetersauren Salz ebenfalls einen gedoppelten secundären Ursprung beizumessen hätten.

Die Frage, auf welche Weise die Electricität den Sauerstoff und Stickstoff zur chemischen Vergesellschaftung bestimme, ist zwar schon oft aufgeworfen, bis zur Stunde aber noch nicht irgendwie befriedigend beantwortet worden, so dass diese Thatsache als eine noch durchaus unverstandene bezeichnet werden muss. Aber gerade, weil sie diess ist, muss sie auch die wissenschaftliche Neugierde reizen und die Chemiker anspornen, ihr Möglichstes zu versuchen, um dieses Räthsel zu lösen. Ich wenigstens betrachte derartige Thatsachen als Marksteine neuer

Forschungsgebiete und als Fingerzeige, welche demjenigen, der sie beachtet, versprechen, auf noch unbetretene Bahnen von Entdeckungen zu führen und glaube deshalb auch, dass der Forscher, welchem die Lösung des vorliegenden Räthsels gelingt, um die Erweiterung der theoretischen Chemie ein namhaftes Verdienst sich erwirbt.

Es liegen übrigens bereits einige Thatsachen vor, welche sicherlich auf die erwähnte Aufgabe sich beziehen und bei dem Versuch einer Lösung derselben in Betracht gezogen werden müssen. Wir wissen nämlich, dass unter dem Einflusse der Electricität der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt wird, in welchem Zustande derselbe erfahrungsgemäss mit einer grossen Anzahl einfacher und zusammengesetzter Materien sich zu verbinden vermag, gegen welche der gewöhnliche Sauerstoff unter sonst gleichen Umständen vollkommen unthätig sich verhält. Zwar wirkt der ozonisirte Sauerstoff für sich allein auf den freien Stickstoff nicht im Mindesten oxidirend ein, wohl aber thut er diess bei Anwesenheit eines gelösten Alkalis, wie aus meinen frühern Mittheilungen zu entnehmen ist, während dagegen auch unter diesen Umständen der gewöhnliche Sauerstoff in seiner chemischen Unthätigkeit verharret.

Dass bei dem Cavendish'schen Versuche O in Θ umgeändert werde, ist keinem Zweifel unterworfen und eben so thatsächlich ist, dass diese Zustandsveränderung, worauf sie auch immer beruhen mag, den Sauerstoff zur chemischen Verbindung mit dem Stickstoff geneigter macht. Sollte etwa auch dieser Körper unter dem Einflusse der Electricität allotropisirt, d. h. so verändert werden, dass er ohne Mitwirkung eines andern Stoffes mit Θ sich vereinigen könnte? Ich selbst habe bis jetzt noch keine Versuche angestellt in der Absicht, zu ermitteln, ob das der Einwirkung der Funkenelectricität unterworfenen Stickgas irgend welche Veränderung erleide. Sollte aber eine solche auch nicht stattfinden, so würde hieraus noch keineswegs folgen, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff N unverändert bleibe. Da uns noch des Gänzlichen unbekannt ist, worauf die allotropen Zustände

der einfachen Körper beruhen, so wissen wir auch nicht, ob die Anwesenheit von Sauerstoff im Stickgas, welches der Einwirkung der Electricität ausgesetzt ist, einen oder keinen Einfluss auf die Zuständlichkeit dieses Elementes ausübe. Bei dieser Lückenhaftigkeit unseres Wissens darf es daher wohl zu den Möglichkeiten gerechnet werden, dass unter dem zweifachen Einfluss der Electricität und des Sauerstoffes der passive Stickstoff in thätigen übergeführt werde und derselbe, so verändert, nur deshalb nicht im freien Zustande autrat, weil er sofort mit dem gleichzeitig thätig gewordenen Sauerstoff chemisch sich vergesellschaftete.

Der im Ammoniak enthaltene Stickstoff scheint in der That seinem allotropen Zustande nach von dem gewöhnlichen freien Stickstoff wesentlich verschieden zu sein, desshalb nämlich, weil jener, trotz seiner chemischen Gebundenheit, durch den freien ozonisirten Sauerstoff so leicht sich oxidiren lässt. Fänden wir nun Mittel, den Stickstoff aus seiner Verbindung mit Wasserstoff ohne allotrope Zustandsveränderung abzutrennen, so dürfte solcher Stickstoff zu dem ozonisirten Sauerstoff gleich dem im Ammoniak gebundenen N sich verhalten, wie ja auch in zahlreichen Fällen das gebundene Θ ähnlich dem freien zu wirken vermag.

„Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes
und der einfachen Salzbildner.“

I.

Ueber das Verhalten des Chlores, Bromes und Jodes zu dem wässrigen Ammoniak und den alkalischen Oxiden.

Allgemein wird angenommen, dass das Chlor dem wässrigen Ammoniak Wasserstoff entziehe und dadurch den Stickstoff aus dieser Verbindung frei mache unter Bildung von Chlorammonium. Nach meinen Beobachtungen finden jedoch hiebei noch einige Vorgänge statt, welche ich nirgends erwähnt finde.