

Über die Einwirkung von CO_2 bei höherer Temperatur auf einige Metalle und Metallverbindungen

Von

Dr. Ferruccio v. Bacho

Aus dem anorganisch-chemisch-technologischen Laboratorium
der k. k. Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1915)

Zu diesen Untersuchungen wurde ich durch Beobachtungen über die Einwirkung des CO_2 auf Sb_2S_3 angeregt, die ich gelegentlich meiner Arbeit über die quantitative Analyse des Sb_2S_3 und seiner Röstprodukte¹ gemacht hatte. Sie sind im Anschluß an sie in der dort beschriebenen Art ausgeführt. Zu den Erhitzungen diente ein elektrischer Widerstandsofen; die Temperatur wurde mit dem Le Chatelier'schen Pyrometer gemessen. Da voraussichtlich höhere Temperaturen erforderlich waren, wurde die Erhitzung der Probenschiffchen in einer Porzellanröhre vorgenommen, an die eine zur Aufnahme von Reagentien dienende Waschflasche angeschlossen war.

ZnS und CO_2 .

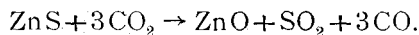
Das ZnS wurde durch wiederholtes Glühen von reinstem ZnSO_4 im H_2S -Strome erhalten, bis im Präparat keine H_2SO_4 mehr nachweisbar war. Die erste Einwirkung der Reaktionsgase auf eine sehr schwache Jodstärkelösung war bei 750°C .

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 37, 2. und 3. Heft, 1916.

bemerkbar. Sobald die Temperatur 850° C. erreicht hatte, war die Entfärbung ziemlich lebhaft. Bei 900 bis 950° C. wird 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ Jodlösung in kurzer Zeit entfärbt. Nun wurde die Temperatur auf 1000° C. erhöht und die Erhitzung durch 30 Minuten fortgesetzt. Die Reaktionen der austretenden Gase waren folgende:

Der Inhalt der Jodvorlage zeigte mit BaCl_2 eine starke Fällung. Sowohl in einer wässrigen als auch in einer alkoholischen Kalilauge konnte mit Bleiacetat keine H_2S -Reaktion erhalten werden. Eine PdCl_2 -Lösung zeigte die CO-Reaktion.

Der Prozeß hatte somit einen glatten Verlauf nach der Gleichung:



Metallisches Cu und CO_2 .

Die Untersuchung dieser Reaktion war auch deshalb erforderlich, weil bei früher angestellten Versuchen das CO_2 von O-Spuren durch Überleiten über glühendes Cu gereinigt wurde. Es war daher geboten, sich zu überzeugen, ob dabei die Bedingungen zu einer CO-Bildung vorhanden sind, wie dies einige Autoren behaupten, da bejahenden Falles bei Verwendung eines solchen CO_2 für andere Reaktionen Irrtümer entstehen mußten.

In der Literatur sind darüber folgende Angaben zu finden:

Nach Limpricht¹ wird CO_2 durch glühendes Cu (erhalten aus gekörntem CuO durch Reduktion mittels Wasserstoff) beträchtlich reduziert und es tritt dabei reichlich CO auf.

Lautemann² bestätigt die Angaben Limpricht's für schwammiges Cu, jedoch bei Anwendung von Kupferdrehspänen tritt nach ihm nur eine sehr geringe Reduktion zu CO ein.

Perrot³ behauptet, daß reines Cu auf CO_2 nicht einwirke, weder bei Hell- noch bei Dunkelrotglut, wohl aber Cu, welches durch Eisen oder Messing verunreinigt ist.

¹ Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 108 (1858), p. 46.

² Liebig's Annalen, Bd. 109, p. 301.

³ Compt. rend., Bd. 48 (1859), p. 53.

Nach Schrötter¹ wird das CO_2 nur dann durch Cu in der stärksten Rotglühhitze zersetzt, wenn letzterem Wasserstoff anhaftet.

Zunächst wurde eine 20 cm lange Schichte, zur Hälfte aus Kupferspänen und zur anderen Hälfte aus Kupferdrahtnetz bestehend, im Wasserstoffstrom geglüht und hierauf, um anhaftenden Wasserstoff zu verdrängen, 2 Stunden lang im CO_2 -Strome auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das über die glühende Kupferschicht streichende CO_2 in eine PdCl_2 -Lösung eingeleitet. Innerhalb einer Stunde war keine Einwirkung bemerkbar. Auch nachdem die Temperatur auf helle Rotglut erhöht worden war, trat nach einer Stunde keine sichtbare Veränderung in der Vorlage ein.

Dieser Versuch lieferte den Beweis, daß das bei meinen früheren Versuchen nachgewiesene CO nicht auf eine Reduktion des CO_2 durch glühendes Cu zurückzuführen war.

Die Empfindlichkeitsgrenze für den Nachweis von CO mit PdCl_2 wird nach Fodor² mit 0.1 cm^3 CO erreicht.

Cl. Winkler³ gibt als kleinste analytisch festzustellende Menge 0.01 cm^3 gleich 0.0000125 g CO an, und zwar für den Fall, daß das CO zuerst absorbiert und dann in der Lösung mit PdCl_2 nachgewiesen wird.

Der nächste Versuch bezweckte die Feststellung der Temperatur, bei welcher eine Einwirkung von CO_2 auf metallisches Cu, nachweisbar durch PdCl_2 , beginnt.

Etwa 6 g elektrolytisches Cu in Drahtform wurden früher an der Luft ausgeglüht, dann durch Reduktion mittels Dämpfen von Methylalkohol in blankes Metall übergeführt und im elektrischen Widerstandsofen im CO_2 -Strom langsam erhitzt. Zunächst wurde die Temperatur auf 600°C . durch eine Stunde erhalten, um Feuchtigkeit und anhaftende Gase zu entfernen, dann wurde sie derart langsam erhöht, daß der Temperaturanstieg um 10°C . etwa 1.5 bis 2 Minuten be-

¹ Ber. der Wiener Akad., Bd. 34, p. 27.

² Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 22, p. 81.

³ Ebenda, Bd. 28, p. 269.

anspruchte. Den Anfang der Reaktion sollte wieder eine PdCl_2 -Lösung anzeigen.

Bei etwa 1070°C . war das erste Anzeichen einer Bräunung sichtbar, die bei 1100°C . deutlich wurde.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur hatte eine schwarze Fällung zur Folge. Der Versuch wurde durch eine Stunde bei einer Temperatur von 1200°C . fortgesetzt und das Cu dann im CO_2 -Strome erkalten gelassen. Die Einwirkung ist bei dieser Temperatur noch keine sehr lebhaft; quantitativ wurde sie nicht verfolgt. Das Kupfer war zu drei Kugeln zusammengeschmolzen, die eine raue Oberfläche und eine matte, rötliche Farbe ohne jeden Metallglanz zeigten. Das gebildete Kupferoxydul war als charakteristisch rote, stellenweise dickere Schichte besonders unter dem Mikroskop deutlich erkennbar. Bei Behandlung mit konzentrierter Salzsäure verschwand sofort diese Oxydulschicht und der Metallglanz kam zum Vorschein.

Somit reagiert reines kompaktes Cu mit CO_2 erst bei beginnendem Schmelzen¹ des Metalls unter Bildung von Cu_2O und CO . Die Einwirkung des CO_2 wird nach dem Schmelzen des Cu erschwert, wenn, wie hier, die Oberfläche des Metalls dabei bedeutend an Ausdehnung verloren hat.

Metallisches Sb und CO_2 .

Die erste Einwirkung des Reaktionsgases auf die PdCl_2 -Lösung konnte bei 830°C . festgestellt werden und war dann bei 870°C . sehr deutlich. Der Versuch wurde, nach Erhöhung der Temperatur auf 1100°C ., durch eine Stunde fortgeführt. Die PdCl_2 -Lösung war nach beendetem Versuche vollständig

¹ Schmelzpunkt des Cu, Dammer, Handb. der anorg. Chemie:

nach Clement 1080°C .,

» Hebmán, Lawrence und Barr 1095°C .,

» Rudolphi 1083°C .,

» Violle 1054°C .,

» Holborn und Davy 1065 bis 1084°C . (steigt bei Gegenwart von Luft).

gefällt. Es trat eine starke Sublimation ein und es war notwendig, das austretende Gas, bevor es in die PdCl_2 -Vorlage gelangte, einer Filtration durch zwei Wattefilter zu unterziehen. Im Sublimat konnte reichlich Sb_2O_3 nachgewiesen werden, da es, mit Weinsäure behandelt, eine Lösung gab, die filtriert, mit HCl und H_2S -Wasser versetzt, eine starke Antimonreaktion gab. Höhere Oxydationsstufen des Sb waren nicht entstanden.

Der Prozeß verläuft demnach bei 1100°C. nach dem Schema:

