

311. Carl Oppenheimer: Ueber die Reduction von Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol.

(Eingegangen am 15. Mai 1903.)

Gelegentlich der Untersuchungen von Gasmischen, die an anderer Stelle ihre Besprechung finden sollen, machte ich die Beobachtung, dass Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol absorbiert wird.

Da es für meine Analysen nothwendig war, die Art dieser Absorption kennen zu lernen, ich aber andererseits in der Literatur keine Notiz über das Verhalten des Stickoxyds gegen alkalisches Pyrogallol gefunden habe, so erschien es mir interessant, diese Reaction an künstlich rein dargestelltem Stickoxyd zu verfolgen.

Die Gewinnung reinen Stickoxyds erfolgt am besten aus Kupferspähen mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte (Millon)¹⁾.

Das entwickelte Gas, das neben Stickoxyd noch Stickstoff enthält, wird nach Carius²⁾ durch Eisenvitriollösung absorbiert und daraus durch Erwärmen wieder in Freiheit gesetzt.

In einer Gasentbindungsf Flasche mit eingeschliffenem Stopfen wurden Kupferdrehspähne mit einer Mischung von gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure (1.4) und Wasser übergossen und das Gas durch ein Glasrohr in einen starkwandigen Rundkolben geleitet, der mit einer Lösung von 100 g Ferrosulfat in 200 g kalten Wassers beschickt war. Das Ableitungsrohr war ca. 1 m lang nach unten gebogen und endigte mit umgebogener Spitze unter Wasser. Der langsame Gasstrom wird mehrere Stunden durch das Absorptionsgemisch geschickt, bis das Eisenvitriol sich tiefbraun gefärbt hat; dann bringt man die Spitze des Ableitungsrohres unter Quecksilber. Das Ende des Zuleitungsrohres wird verschlossen.

Erwärmt man nun den Kolben gelinde, so treten bald über dem Quecksilber rothe Dämpfe auf. Man erwärmt ca. 10 Minuten und lässt erkalten. Wenn nach mehrstündigem Stehen das Quecksilber des so improvisirten Barometers nicht auf mindestens 650 mm gestiegen ist, so erwärmt man nochmals einige Minuten. Zur definitiven Gewinnung des Gases lässt man beim Erwärmen wieder durch einige Minuten das Gas verloren gehen und fängt es dann über reinem Quecksilber auf.

Sein Freisein von Stickstoff wird zunächst qualitativ in der Weise geprüft, dass man zu ca. 25 ccm über Quecksilber einen Ueberschuss von reinem, aus Kaliumchlorat gewonnenem Sauerstoff zusetzt, das gebildete Stickstoffdioxyd durch Alkali bindet, und den überschüssigen Sauerstoff durch Pyrogallol absorbiert. Nach 24 Stunden ist in dem Rohr nur noch eine einzige kleine Blase vorhanden, die entweder einen Rest von Verunreinigungen im gewonnenen Stickoxyd darstellt oder aus dem nicht stickstofffrei gemachten Pyrogallol stammen kann.

¹⁾ Millon, Compt. rend. 14, 908. ²⁾ Carius, Ann. d. Chem. 94, 138.

Das so auf Reinheit geprüfte Gas wurde nun zur Analyse benutzt.

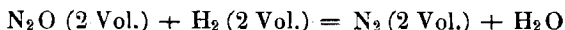
Diese ging so vor sich, dass das Gas in graduirten Absorptionröhren über Quecksilber aufgefangen und gemessen wurde. Dann brachte man eine Papierkugel am langen Eisendraht in das Rohr, die mit über Quecksilber aufbewahrter, stark alkalischer, concentrirter Pyrogalllösung getränkt war.

Das Gas wurde schnell zum Theil absorbirt, doch dauert es mehrere Tage, bis eine Constanz durch 24 Stunden nach Einführung neuer Kugeln erzielt war, ein Punkt, der jedesmal abgewartet wurde. Die Kugel färbt sich dabei, gerade wie in Sauerstoff, tief dunkelbraun.

Das restirende Gasvolumen, das stets völlig geruchlos war, wurde partiell in ein Eudiometer übergefüllt und ebenfalls über Quecksilber im Geppert'schen Apparat der weiteren Analyse unterworfen, indem (ca. 150 pCt. des Volumens) reiner Wasserstoff zugesetzt wurde. Nach Ablesung explodirte das Gemisch ohne Weiteres, worauf das Restvolumen gemessen wurde. In einigen Analysen schloss sich daran zur Controlle noch eine directe Bestimmung des restirenden Wasserstoffs durch Explosion mit zugesetztem Sauerstoff.

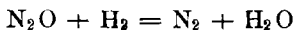
Das Hauptergebniss der Analysen, die unten folgen, ist, dass Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol zum grossen Theil in Stickoxydul übergeführt wird, ein anderer Theil aber in noch nicht festzustellender Weise absorbirt wird.

Das nach der Absorption restirende Gas bestand zu ca. 96 pCt. aus Stickoxydul, denn bei der Explosion von Stickoxydul mit Wasserstoff geht die Reaction nach der Formel



vor sich, das heisst, dass bei reinem Stickoxydul die Grösse der Contraction genau der Menge des anfangs vorhandenen Stickoxyduls entspricht. Bei meinem Gas war die Zahl constant nur ca. 96 pCt.

Zur Entscheidung der Frage, ob hier ein Rest an Stickstoff vorliegt, und woher dieser stammt, wurde der Rest des zugesetzten Wasserstoffes durch Sauerstoff bestimmt; es zeigte sich, dass innerhalb der Fehlergrenzen dieser Rest genau mit dem ursprünglich zugesetzten Wasserstoff nach Abzug des bei der ersten Explosion verschwundenen Gasvolumens übereinstimmte. Daraus ergibt sich, dass ausser der Reaction:



keine weitere Reaction vor sich gegangen sein kann.

Ob der Stickstoff schon in dem ursprünglich angewendeten Gase vorhanden war oder aus dem Stickoxyd durch Reduction entstanden ist, sollte durch eine genaue quantitative Reinheitsprüfung des angewandten Gases entschieden werden.

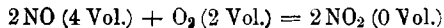
Es wurde zu diesem Zweck einer gemessenen Menge des Anfangsgases eine gleichfalls gemessene Menge reinen Sauerstoffs zugesetzt, das Stickstoffdioxyd durch Kalilauge gebunden und der Ueberschuss an Sauerstoff durch Explosion mit Wasserstoff bestimmt.

Es erwies sich, dass der nach Absorption des Stickstoffdioxyd durch Alkali gefundene Gasrest etwas weniger betrug, als theoretisch anzunehmen war.

A n a l y s e :

Anfangsvolumen des Stickoxydes: 28.078 ccm (reducirt)	
dazu an reinem Sauerstoff . . . 39.763 »	
	67.841 ccm.

Nach der Gleichung



hätten also verschwinden müssen:

$$28.078 + 14.039 = 42.117,$$

und es war ein Rest von 25.736 ccm zu erwarten. Es fand sich aber nur ein Rest von 22.056 ccm. Diese Mehrbindung an Sauerstoff ist wohl ohne Schwierigkeit aus der complicirten Reaction, die beim Zusammentreten von Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Kali sich vollzieht, und die zur Bildung von Nitraten und Nitrit führt, zu erklären. Der Rest bestand dann, was das einzig Wichtige ist, aus fast reinem Sauerstoff:

Anfangsvolumen 22.056 ccm = 100 pCt.	
nach Wasserstoffzusatz . . . 167.97 ccm = 761.55 pCt.	
nach Explosion 102.41 » = 464.30 »	
verschwunden also 65.56 ccm = 297.20 pCt.	
Berechnet wären 66.17 ccm = 300 pCt.	

Der Sauerstoff enthält demnach ca. 1 pCt. Stickstoff, der entweder im Stickoxyd oder in dem aus Kaliumchlorat entwickelten Sauerstoff enthalten sein kann.

Der im Restgas nach Pyrogallol vorhandene Stickstoffgehalt von ca. 4 pCt. ist also durch diese Verunreinigung nicht zu erklären, scheint also auf eine Reduction von Stickoxyd zurückzuführen zu sein.

Die Reduction von Stickoxyd zu Stickoxydul ist bei anderen Reductionsmitteln schon mehrfach beobachtet worden, wobei gewöhnlich auch Stickstoff entsteht, wie schon Dalton, Davy, Gay-Lussac, Berzelius u. A. beobachtet haben. So wirken z. B. Metalle, Phosphorwasserstoff u. a. Sabatier und Senderens¹⁾ erhielten durch feuchtes Eisen 61 Vol. N₂O neben 36 Vol. N₂ und 3 Vol. H₂, welches sich aus dem Eisen und Wasser gebildet hatte.

Alle irgendwie energischen Reductionsmittel geben zum mindesten Gemische mit beträchtlichem Stickstoffgehalt, wenn sie nicht sogar das

¹⁾ Sabatier und Senderens, Compt. rend. 120, 1158 [1895].

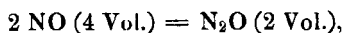
ganze Stickoxyd zu Stickstoff und weiter zu Ammoniak und Hydroxylamin reduciren, wie Zinn und Salzsäure (Ludwig und Stein)¹⁾.

Eine Reaction indessen, bei der das restirende Gas fast ausschliesslich resp. innerhalb etwas weiterer Fehlergrenzen ausschliesslich aus Stickoxydul besteht, habe ich bisher in der Literatur nicht auffinden können, und auch insofern verdient diese Reaction einiges Interesse, das ihr andererseits auch vielleicht bei der Untersuchung stickoxydhaltiger Gasgemische aus verschiedenen Gründen zuzusprechen sein dürfte.

Verläuft also die Reaction in diesem Sinne quantitativ, so ist doch, wie die Analysen zeigen, der Vorgang in anderer, sehr eigenthümlicher Weise complicirt.

Zwar findet sich in dem restirenden Gasgemisch kein oder sehr wenig aus der Reaction herrührender Stickstoff oder andere Gase; aber der Gasrest selbst entspricht durchaus nicht einer totalen Reduction des Stickoxyds zu Oxydul.

Im Gegentheil zeigen die analytischen Daten, dass stets ein beträchtlich grösseres Gasvolumen unter dem Einfluss des Pyrogallols verschwindet, als es bei der glatten Reduction der Fall sein musste, bei der nach der Gleichung



genau die Hälfte verschwinden müsste.

In Wirklichkeit werden zwischen 60 und 63 pCt. absorbirt, bis die Constanz erreicht ist. Dieses Resultat lässt darauf schliessen, dass ein Theil des Stickoxydes in toto durch das alkalische Pyrogallol gebunden worden ist.

Es liesse sich denken, dass durch gleichzeitige Aufnahme von Stickoxyd und von daraus abgespaltenem Sauerstoff durch das alkalische Pyrogallol sich nitritähnliche Körper bilden. Welcher Art diese Stoffe sind, konnte ich bei den geringen Mengen nicht untersuchen; ich habe mich damit begnügt, die Pyrogallolpapierkugeln, die aus reinem Filtrirpapier bereitet werden, dadurch auf salpetrige Säure zu prüfen, dass ich sie ansäuerte und Jodziukstärke- und *m*-Phenylen-diamin-Papier in das Reagensglas hängte. Die Reaction fiel in jedem Falle positiv aus.

Nach diesen Befunden lässt sich also annehmen, dass alkalisches Pyrogallol einen beträchtlichen Theil des Stickoxydes (ca. 20 pCt.) in toto bindet, wahrscheinlich durch Ueberführung in Körper von nitritähnlicher Natur, und den Rest fast quantitativ zu Stickoxydul reducirt.

¹⁾ Ludwig und Stein, diese Berichte 2, 671 [1869].

Analytische Daten (alle Gase reducirt auf 0° und 760 mm und Trockenheit).

I. Absorption durch Pyrogallol.

	Anfangsvolum ccm	Stunden absorbirt	Restvolum ccm	Restgas pCt.	absorbirt pCt.
1	17.651	72	6.520	36.935	63.065
2	26.660	72	10.308	38.665	61.335
3	19.465	72	7.758	39.855	60.145
4	20.503	—	8.370	40.823	59.177
5	20.417	—	8.028	39.313	60.687
6	26.832	—	10.940	40.770	59.230
7	72.030	—	27.375	38.020	61.980
8	66.300	—	24.680	37.225	62.775

II. Analyse des Restgases durch Explosion mit Wasserstoff,
 N_2O (2 Vol.) + H_2 (2 Vol.) = N_2 (2 Vol.).

	Anfangs- volum (100 pCt.) ccm	nach H-Zusatz		nach Explosion		N_2O pCt.
		ccm	pCt.	ccm	pCt.	
2	10.231	28.775	281.17	18.953	185.20	95.97
4	4.966	12.392	249.53	7.646	153.97	95.56
5	4.166	10.83	259.52	6.792	163.03	96.50
6	4.503	15.304	339.87	10.987	244.03	95.84
7	27.12	89.96	331.70	63.846	235.41	96.29
8	24.327	68.24	280.49	44.89	184.55	95.94

Bei Gas 8 wurde schliesslich noch eine Controllbestimmung des Ueber-
 schusses an Wasserstoff ausgeführt:

nach O-Zusatz . . . 57.453 ccm = 236.19 pCt.

nach Explosion . . . 26.475 » = 108.83 »

verschwunden also 127.36 pCt.

Ber. H 84.55. Gef. H 84.88.

Thierphysiolog. Institut der Landwirthschaftl. Hochschule Berlin.