

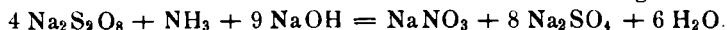
690. R. Kempf: Oxydation von Ammoniak mittels Alkalipersulfat in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Um in dem käuflichen Natriumpersulfat<sup>1)</sup>, welches als Verunreinigung Ammoniumsalmz enthält, den Ammoniakgehalt zu bestimmen, destillierte ich nach dem gewöhnlichen Verfahren Natriumpersulfat mit überschüssiger Natronlauge, erhielt aber so nur etwa 20 pCt. des wirklich vorhandenen Ammoniaks, dessen Menge aus der mittels Silbersuperoxyd erhaltenen Quantität Salpetersäure<sup>2)</sup> ungefähr berechnet werden konnte. Als Ursache dieser Erscheinung stellte es sich heraus, dass der Destillationsrückstand reichliche Mengen Salpetersäure enthielt, und zwar waren ungefähr 36 pCt. des Gesamtammoniaks in Nitrat übergegangen. Der fehlende, einige 40 pCt. betragende Rest ist, wie man annehmen muss, in Form von Stickstoff entwichen.

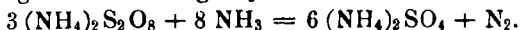
In der That bewies ein besonderer Versuch, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen wirklich beträchtliche Mengen Stickstoff auftreten. 2.5 g Natriumpersulfat wurden mit 20 ccm Natronlauge (7.5-proc.) in einer Sauerstoffatmosphäre destilliert und das entweichende Gas in einem Eudiometer aufgefangen, das mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt war. Es blieben 15.9 ccm Gas unabsorbirt.

Die Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure tritt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und verläuft dann sehr glatt. Bei Anwendung von überschüssigem Natriumpersulfat wurde Salpetersäure in einer Ausbeute von über 88 pCt. der Theorie erhalten, so dass die Reaction im Wesentlichen nach dieser Gleichung verläuft:



Befand sich Ammoniumsalmz im Ueberschuss, so wurde eine weniger günstige Ausbeute an Salpetersäure erzielt, nämlich etwa 50–60 pCt. der Theorie. Es tritt also wohl z. Th. eine Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff ein. Auch die Bildung von salpetriger Säure, aber nur in sehr geringen Mengen, konnte festgestellt werden.

Bei Gegenwart eines Silbersalzes wird dagegen, wie Marshall<sup>3)</sup> angiebt, Ammoniak von Ammoniumpersulfat ausschliesslich zu Stickstoff nach folgender Gleichung oxydirt:



Hiermit befindet sich die ebenfalls schon bekannte Thatsache im Einklang, dass sich Silbersuperoxyd in Ammoniak unter stürmischer Stickstoffentwicklung auflöst.

<sup>1)</sup> von Kahlbaum bezogen.

<sup>2)</sup> Vergl. die vorangehende Mittheilung.

<sup>3)</sup> Proceedings Royal Soc. Edinburgh, 23, 163.

## Natriumpersulfat in alkalischer Lösung.

25 g Natriumpersulfat wurden in 40 ccm Wasser gelöst und 40 ccm Natronlauge (30-procentig) hinzugefügt. Nach 4-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur — in den ersten Stunden war eine geringe freiwillige Erwärmung eingetreten — wurden 25 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, die Salpetersäure abdestillirt und in Baryumnitrat verwandelt. An diesem wurden so 1.31 g erhalten = 88.1 pCt. der Theorie. Das Salz war allerdings etwas durch Baryumchlorid verunreinigt.

## Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung.

25 g Ammoniumpersulfat wurden in 40 ccm Wasser gelöst und 60 ccm 30-procentige Natronlauge hinzugefügt. Die Mischung blieb dann 66 Stunden in einem Raum, der auf 37° gehalten wurde, sich selbst überlassen. Nach 2—3 Stunden war die Temperatur der Mischung auf 49° gestiegen. Nach dem Neutralisiren mit überschüssiger Schwefelsäure (25 ccm concentrirter Schwefelsäure) wurde die entstandene Salpetersäure abdestillirt — im Anfange der Destillation waren geringe Mengen nitroser Gase zu bemerken — und in Form von Baryumnitrat gewogen. Es ergaben sich an diesem 1.85 g, was — auf den Gehalt des Ammoniumpersulfats an wirksamen Sauerstoff bezogen — einer Ausbeute von 54.4 pCt. entspricht. Die geringere Ausbeute an Salpetersäure ist wahrscheinlich nur dem Umstande zuzuschreiben, dass der Process bei höherer Temperatur vor sich ging.

## Die Ammoniakbestimmung im Natriumpersulfat.

Eine Lösung von 12.5 g Natriumpersulfat in 40 ccm Wasser wurde mit 40 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -n.-Schwefelsäure versetzt und 10 g Zinkgranalien<sup>1)</sup> bis zur völligen Zerstörung der Ueberschwefelsäure hinzugegeben, wobei sich die Mischung stark erhitzte. Sodann wurde überschüssige Natronlauge hinzugefügt, destillirt und das entweichende Ammoniak in eine gemessene Menge überschüssiger n-Oxalsäure aufgefangen. Durch Titration der Letzteren nach Beendigung der Destillation ergab sich im Natriumpersulfat ein Gehalt von 0.78 pCt. Ammoniak. —

Das Resultat dieser und der vorhergehenden Mittheilung lässt sich kurz dahin zusammenfassen:

1. Alkalipersulfat oxydirt in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat Ammoniumsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ zu Salpetersäure.

<sup>1)</sup> Der käufliche Zinkstaub (Kahlbaum) ist zu diesem Zweck nicht verwendbar, da er, mit Natronlauge gekocht, ebenfalls Ammoniak abgibt; es wurde ein Gehalt von 0.04 pCt. an Letzterem festgestellt.

2. Bei Abwesenheit von Silbersalzen tritt diese Oxydation nicht ein.

3. Alkalipersulfat oxydirt in alkalischer Lösung freies Ammoniak auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu Salpetersäure.

4. (nach Marshall<sup>1)</sup>. Alkalipersulfat oxydirt in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat Ammoniak ausschliesslich zu elementarem Stickstoff.

### 691. Joachim Biehringer: Ueber Cetyl-phosphorsäure

(Eingegangen am 27. November 1905.)

Für die Fähigkeit der Alkohole, Phosphorsäureester zu bilden, kommen zwei Factoren in Betracht. In erster Linie ist es die Werthigkeit der Alkohole, welche auf ihre Veresterung Einfluss hat. Die niedrigen einwerthigen Alkohole werden sehr leicht verestert; auch Glycerin giebt beim Vermischen mit dem Anhydrid oder dem ersten Hydrat der Phosphorsäure unter lebhafter Wärmeentwicklung viel Glycerinphosphorsäure<sup>2)</sup>, während die höherwerthigen Alkohole Erythrit<sup>3)</sup>, Mannit<sup>4)</sup>, Dulcit<sup>5)</sup>, viel langsamer verestert werden als die einwerthigen Alkohole und unter gleichzeitiger Wasserabspaltung Ester des Erythrins, Mannids, Dulcids liefern. In der Reihe der mehrwerthigen Alkohole selbst nimmt die Veresterungsfähigkeit mit der Zahl der Hydroxylreste ab. Erhitzt man gleichmolekulare Mengen Alkohol und Säure unter Atmosphärendruck auf 125°, so geschieht die Esterbildung beim Glycerin<sup>6)</sup> viel rascher und in höherem Betrage als bei Erythrit<sup>3)</sup> und Mannit<sup>4)</sup> und führt bei Ersterem bis zur Bildung geringer Mengen Tri-Esters, bei den beiden anderen nur bis zum Di-Ester. Durch Erhitzen unter vermindertem Druck wird die Veresterung in allen Fällen sehr beschleunigt, nimmt aber auch hier vom Glykol<sup>7)</sup> zum Glycerin<sup>6)</sup>, zum Mannit<sup>4)</sup>, zum Dulcit<sup>5)</sup> ab; sie führt bei Glykol und Glycerin ebenfalls bis zur Bildung geringer Mengen von Tri-Ester, welche bei Letzterem durch Anwendung eines mittels einer Quecksilberluftpumpe erzeugten Vacuums von 0.01 mm und 250-stündiges Erhitzen auf 115° bis auf 98.8 pCt. der angewandten Phosphorsäure gesteigert werden konnten<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Pelouze, Ann. d. Chem. 60, 321 [1846].

<sup>3)</sup> P. Carré, Compt. rend. 136, 456 [1903].

<sup>4)</sup> P. Carré, ebenda 306; vergl. auch Berthelot, Ann. chim. phys. [3] 47, 304 [1856].

<sup>5)</sup> P. Carré, Compt. rend. 139, 637 [1904].

<sup>6)</sup> P. Carré, Compt. rend. 137, 1070 [1903].

<sup>7)</sup> P. Carré, Compt. rend. 138, 374 [1904].