

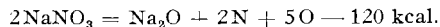
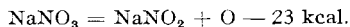
296. Kurt Leschewski: Die thermische Zersetzung von Natrium- und Kaliumnitrat (nach Versuchen von Werner Degenhard).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 16. August 1939.)

Über die chemischen Veränderungen von geschmolzenem Natrium- und Kaliumnitrat finden sich in Lehr- und Handbüchern zahlreiche Angaben, welche die zuerst einsetzende Sauerstoffabgabe und Nitritbildung gleichmäßig beschreiben, aber bezüglich der weiteren Veränderungen des Nitrat-Nitrit-Gemisches, insbesondere im Temperaturbereich oberhalb von 600°, nicht vollständig oder nicht übereinstimmend sind.

In früheren Untersuchungen¹⁾ haben wir die chemischen Veränderungen von geschmolzenem Natron- und Kalisalpeter bei Temperaturen von 460 bis 600° bestimmt und dabei bestätigt, daß der Zerfall der beiden Nitrats zunächst folgendermaßen fortschreitet:



Soweit dabei — zumal in Gegenwart von verschiedenem Gefäßmaterial — Gleichgewichtszustände erkennbar waren, haben wir diese in einzelnen, besondern Versuchsreihen zu bestimmen versucht²⁾.

Beim Erhitzen von Natrium- und Kaliumnitrat bis zu 1250° beobachteten wir neuerdings oberhalb von 600° die Entwicklung von braunen Stickoxyden³⁾ und oberhalb 650° die Abscheidung eines weißen Sublimats in einer kleinen Glasvorlage, die dicht oberhalb des Reaktionsraumes angeordnet war. Bei den ersten Versuchen zur Analyse und Messung der bei etwa 800° gasförmig abgespaltenen Zersetzungsstoffe erkannten wir, daß diese nicht einem Rückstand von reinem Natriumoxyd entstammen konnten, sondern daß erhebliche Mengen von Peroxyd entstanden sein mußten. Wir hatten schon früher in ähnlicher Richtung eine Vermutung geäußert⁴⁾ und haben weitere Untersuchungen vorgenommen, über deren erste Ergebnisse wir jetzt berichten wollen.

Wir benutzten eine einfache, geschlossene Apparatur, bei der sich die Substanz, von der 10—30 Millimole eingewogen waren, in einem kleinen Tamman-Tiegel aus Sintertonerde⁵⁾ befand, der in einem gleichfalls aus Sintertonerde bestehenden, elektrisch beheizten Mantelrohr angeordnet war.

¹⁾ K. Leschewski u. W. Degenhard, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **239**, 17 [1938].

²⁾ K. Leschewski u. W. Degenhard, Chem. Fabrik, z. Zt. im Druck.

³⁾ vergl. bei F. M. Jaeger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **101**, 184, 189 [1917].

⁴⁾ K. Leschewski u. W. Degenhard, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **239**, 26 [1938].

⁵⁾ Dieses Gefäßmaterial, das von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt hergestellt wird, hat sich gut bewährt; es war bei Temperaturen von 1500° gasdicht und gegen Alkalioxyd von hoher Beständigkeit. Geräte aus Sintermagnesia waren in den von uns gewünschten Formen noch nicht zu erhalten. Die Verwendung von Hartporzellan oder keramischem Material, das Kieselsäure enthält, ist nicht angängig, da Alkalioxyd und -peroxyd sofort damit reagieren. Ein Gemisch gleicher Teile Na_2O_2 und Quarzpulver reagiert z. B. bei etwa 600° lebhaft unter Erglühen.

Unmittelbar dahinter war die schon erwähnte Glasvorlage geschaltet, die nötigenfalls außen mit strömender Luft gekühlt wurde. In dieser Vorlage schied sich das Sublimat ab, und hier waren auch die braunen Stickoxyde leicht zu beobachten, die sich regelmäßig bildeten. An die Vorlage schloß sich ein mit Quecksilber gesperrtes Gassammelgefäß an, über dessen Quecksilberspiegel etwas Kalilauge geschichtet wurde, die den größten Teil der Stickoxyde zwecks späterer analytischer Bestimmung aufnahm. Die ganze Apparatur war zunächst mit reinem Stickstoff gefüllt; zur Vornahme aller erforderlichen Gasbewegungen und Gasentnahmen waren entsprechende Einrichtungen vorhanden.

Der Gang der thermischen Zersetzung⁶⁾ von trockenem Natriumnitrat ist folgender: Die Sauerstoffabgabe bzw. Nitritbildung verläuft zunächst langsam, bis oberhalb von 360° die Sauerstoffentwicklung deutlich sichtbar wird. Es kommt vor, daß schon bei niedrigerer Temperatur stoßweise große Sauerstoffmengen entweichen. Meist beruhigt sich diese Gasentwicklung schon nach kurzer Zeit; sie hängt mit besonderen Oberflächenausbildungen des Gefäßmaterials zusammen, dessen chemische Natur den Gang und die Geschwindigkeit der Zersetzung wesentlich beeinflusst. Die Bildung von Natriumoxyd beginnt bei 520°, die von Kaliumoxyd bei 550° nachweisbar zu werden. Die Bildung von Orthonitrat nach E. Zintl und W. Morawietz⁷⁾ war bei unseren Versuchen nicht zu erwarten, da es bei erheblich niedrigerer Temperatur und aus viel größeren Mengen Natriumoxyd gebildet wird, die hier nicht verfügbar waren. Die Bildung von Orthonitrit Na_3NO_3 ⁷⁾, das in der Hitze braun und nach dem Erkalten citronengelb ist, hat sich durch diese Farben zuweilen bemerkbar gemacht.

Zwischen 600 und 620° traten bei Natrium- und Kaliumnitrat braune Stickoxyde auf, die beim Durchspülen mit Stickstoff bei Versuchsende vollständig von der Kalilauge, mit der das Quecksilber des Sammelgefäßes überschichtet war, aufgenommen wurden. Gegenüber den Mengen an abgespaltenem Sauerstoff und Stickstoff wurde nur wenig Stickoxyd abgegeben; die erhaltenen Mengen lagen zwischen 0.5 und 3%, berechnet als Stickstoff und bezogen auf die Einwaagen. Distickstoffoxyd ließ sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Bei weiterem Erhitzen wird aus den Schmelzrückständen des Natriumsalzes von etwa 650° ab in kleinen Mengen ein weißes Sublimat abgeschieden, das aus feinen glitzernden Kryställchen besteht. Es handelt sich hierbei um Natriumnitrit, das fast rein ist und meist geringe Teile von Natriumoxyd beigemischt enthält. Dieses Sublimat ist in größerer Menge zu erhalten, wenn man von nicht ganz trocknen Nitraten ausgeht und diese aufgeschmolzen schnell in eine Temperaturzone oberhalb von 800° bringt. Das Kaliumsalz zeigt ziemlich genau das gleiche Verhalten.

Im Temperaturabschnitt ab 750° bei Natriumnitrat, ab 850° bei Kaliumnitrat wird auch die Peroxydbildung: $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2$ nachweisbar, die E. Zintl und H. H. von Baumbach⁸⁾ bei Temperaturen

⁶⁾ Die Versuchsdauer betrug im allgemeinen $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. und war so bemessen, daß die gasförmigen Abscheidungen vollständig erfaßt wurden.

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **236**, 372 [1938].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **198**, 88 [1931].

bis 250° und vom Natriumoxyd ausgehend untersucht haben. Von den geschmolzenen Nitraten ausgehend, haben wir festgestellt, daß schließlich bei 1250° Peroxyde des Natriums oder des Kaliums⁹⁾ nicht mehr vorliegen, sofern überhaupt noch unverdampfter Rückstand übrig bleibt. Bei etwa 1000° ist die Schmelze der Kaliumverbindung dunkelbraun und scheidet beim Erkalten gelbliches Peroxyd aus, während das Natriumsalz viel geringere Verfärbungen zeigt, aber schon bei 900° weitgehend verdampft ist. Blaue oder blaugrüne Färbungen der Schmelzen sind auf Spuren von Eisenverbindungen zurückzuführen, die aus dem Behältermaterial stammen.

Im Zusammenhang mit den gerade beschriebenen Untersuchungen haben wir bei Temperaturen unterhalb der Schmelzpunkte von Natrium- und Kaliumnitrat den Anfang der Nitritbildung bestimmt, um damit den eigentlichen Beginn der Salpeterzersetzung, dessen Kenntnis für manche Zwecke Bedeutung hat, einwandfrei zu ermitteln. Seinerzeit hatten wir mit großen Substanzmengen in Porzellantiegeln festgestellt, daß bei makroanalytischer Bestimmung mit Permanganat Nitrit nachweisbar erst auftritt, wenn Natrium- oder Kaliumnitrat über 460° erhitzt wird. Durch eine Kombination von thermischer¹⁰⁾ und chemischer Analyse (Lunges Reagens) haben wir jetzt festgestellt, daß bei Verwendung von kleinen Substanzmengen (0.5 g nitritfreier Salpeter) in Gläsern der Beginn der Nitritbildung für Natriumnitrat bei 255° und für Kaliumnitrat bei 286° liegt.

Die thermische Zersetzung von geschmolzenem Natrium- und Kaliumnitrat nimmt einen recht komplizierten Verlauf. Mit steigenden Temperaturen setzen nacheinander mehrere Reaktionen ein und verursachen Umsetzungen, an denen sowohl die gasförmigen Zersetzungsstoffe unter sich wie auch die festen Rückstände mit den gasförmigen Verbindungen teilnehmen. Vorübergehend treten Gleichgewichtszustände auf, insbesondere innerhalb der festen Rückstände, die aus Nitrat in Nitrit, Alkaliperoxyd und schließlich in reines Alkalioxyd übergehen.

Außerdem bleibt oberhalb von 800° eine Stickstoffverbindung zurück, die mit freier Säure keine Stickoxyde abgibt und beim Reduzieren mit Dewardascher Legierung in Ammoniak übergeht; es wird später genaueres darüber berichtet werden.

Zu bemerken ist ferner, daß die Umsetzungen im festen Rückstand verhältnismäßig langsam und über große Temperaturintervalle ablaufen. Wir haben im Temperaturbereich oberhalb von 600° die Zersetzungsstoffe und Rückstände mehrfach bestimmt. Die gefundenen Werte lassen erkennen, daß die einzelnen Zersetzungsvorgänge weder stufenweise aufeinanderfolgen, noch sich in ihrem Ablauf trennen lassen. Aus diesen Gründen und wegen besonderer analytischer Schwierigkeiten, die in der gleichzeitigen Anwesenheit von Nitrat, Nitrit und Peroxyd begründet sind, mußten wir uns bisher größtenteils mit qualitativen Befunden begnügen, die in der nachstehenden Tafel zusammengefaßt sind.

⁹⁾ Die Struktur der „Alkalitetroxyde“ ist neuerdings von A. Helms u. W. Klemm beschrieben worden, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **241**, 97 [1939].

¹⁰⁾ Noch unveröffentlicht.

| Temp. | Nitrit | | Peroxyd- nachweis | Schmelze | Rückstand |
|-------|-------------------------|---------------|----------------------|-----------------|-----------|
| | % im Rückstand | qualitativ | | | |
| | Natriumnitrat-Schmelze, | | | 8 Stdn. erhitzt | |
| 600° | 15 | stark positiv | negativ | hellbraun | gelblich |
| 700° | 6.5 | positiv | negativ | rotbraun | gelblich |
| 750° | 0.2 | Spur | positiv | tiefbraun | farblos |
| 800° | 0 | Spur | stark positiv | dunkelbraun | farblos |

bei 900° nahezu vollständig verdampft.

Kaliumnitrat-Schmelze, 8 Stdn. erhitzt

| | | | | | |
|-------------------|------|---------------|------------------|---|------------------------------|
| 600° | 11 | stark positiv | negativ | gelb | gelblich |
| 700° | 25.5 | stark positiv | negativ | gelb | gelblich |
| 800° | 35 | positiv | schw. positiv | rotbraun | gelblich |
| 850° | 34 | positiv | positiv | schwarzbraun | orange |
| 850° (6 Stdn.) | — | — | 0.157 g K_2O_4 | (ber.) aus 7.17 g Schmelz- rückstand | |
| 900° | 0.09 | Spur | stark positiv | erstarrt, dunkel | dunkel, nicht einheitlich |

Dadurch, daß Nitrit und Peroxyd in wäßriger Lösung lebhaft miteinander reagieren, werden qualitative Proben und quantitative Bestimmungen beträchtlich gestört. Der Nachweis von Peroxyd mit Titansulfat gelingt aber, wenn man kleine Stücke des festen Schmelzrückstandes in die gut gekühlte Titanschwefelsäure einträgt; die orangefarbene Peroxyverbindung wird dann unmittelbar am Rande der festen Substanz sichtbar¹¹⁾. Kommen diese peroxydischen Schmelzen mit Wasser in Berührung, so geben sie lebhaft Sauerstoff ab; auf diese Weise läßt sich der Peroxydgehalt zuweilen auch volumetrisch mit einiger Genauigkeit bestimmen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin danke ich aufrichtig für die Unterstützung der Arbeiten.

¹¹⁾ Vergl. bei E. Zintl u. W. Morawietz, l. c. S. 404.