

Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd

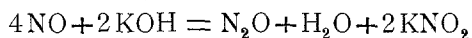
von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1892.)

Nach einer Angabe von Gay-Lussac¹ soll beim Stehenlassen von Stickoxyd über Kalilauge im Laufe eines Vierteljahres eine Volumsverminderung auf 25 Procent und völlige Umwandlung in Stickoxydul erfolgen. Ausserdem entstehe Nitrit, welches sich in Krystallen abscheide. Darnach würde die Umsetzung genau im Sinne der Gleichung:



stattfinden.

Russell und Lapraik² haben Gay-Lussac's Versuch wiederholt, die Einwirkung jedoch 11 bis 12 Monate lang vor sich gehen lassen. Die Contraction war in zwei Versuchen etwas grösser als 75⁰/₁₀₀, eine Analyse des entstandenen Gases ist nicht angegeben. Die genannten Forscher haben auch Versuche unter Anwendung höherer Temperatur gemacht, aber auch hiebei mussten die in Rede stehenden Körper sehr lange in Berührung bleiben, z. B. wurde einmal 14 Tage auf 100° erhitzt und dann noch monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Trotzdem war die Einwirkung keine voll-

¹ Gmelin-Kraut's Handbuch, **1, 2**, 454.

² Journ. of the chem. Soc., 1877, II, 37.

ständige, denn das analysirte Product enthielt etwa $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}\%$ Stickoxyd; ausser diesem wurden darin gefunden:

6·5—15·1⁰/₀ Stickstoff und
82·3—92·0⁰/₀ Stickoxydul.

Unter den bisher geübten Bedingungen reagiren also Stickoxyd und Ätzkali langsam, beziehungsweise unvollständig aufeinander. Da zu erwarten war, dass man bei Anwendung höherer Temperatur oder festen Ätzkalis eine raschere Einwirkung erzielen können würde, habe ich in dieser Richtung Versuche unternommen. Veranlassung hiezu bot nebenbei der Wunsch, zu erfahren, wesshalb Russell und Lapraik bei ihren Versuchen so wechselnde Mengen von Stickoxydul erhalten hatten. Übrigens schien mir ein erneuertes Studium der Reaction schon desshalb wünschenswerth, weil die in Rede stehenden Autoren ihr Stickoxydul meist nur durch Absorption mit Alkohol, also auf einem Wege ermittelt hatten, der nicht die Genauigkeit einer eudiometrischen Analyse aufweisen kann.

Von den erwähnten Wünschen hat sich nur der eine realisiren lassen. Schon bei den Vorversuchen fand man, dass festes Ätzkali auf Stickoxyd ausserordentlich leicht einwirkt. Dagegen ist es leider nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, von denen der Stickoxydulgehalt des Einwirkungsproductes abhängt. Selbst wenn unter scheinbar ganz gleichen Umständen gearbeitet wurde, schwankte derselbe zwischen etwa 83 und 92 Procenten. Auch höhere und niedrigere Werthe wurden erhalten.

Wir wenden uns zur Besprechung der Versuchsdetails.

Das Ätzkali, welches zur Verwendung kam, war theils gewöhnliches reines (»alkoh. dep.« von Trommsdorff), theils solches, das unmittelbar vor dem Gebrauche im Silbertiegel bei Rothgluht geschmolzen worden war. Dieses letztere wird im Folgenden kurz als »wasserfreies« Ätzkali bezeichnet. Es

ist, wie bekannt, nicht rein, sondern enthält Silber und Kaliumhyperoxyd.¹

Einwirkungstemperatur.

Zur Ermittlung der Temperatur, bei der eine lebhaftere Einwirkung von Kali auf Stickoxyd stattfindet, werden die beiden Körper — Ätzkali »wasserfrei« — in einem Einschlussröhrchen im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 112—113° tritt die Reaction ein, welche sich durch reichliche Bildung von Gasblasen an der Kalioberfläche zu erkennen gibt. Infolge des chemisch entstandenen Wassers verschmiert sich das Stängelchen an der Rohrwand.

Weitere Versuche.

1. Anwendung von »wasserfreiem« Ätzkali.

Um die Grösse der Contraction zu bestimmen, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen die Einwirkung etwa bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols vor sich ging:

Stickoxyd aus Quecksilber + Natriumnitrit + Schwefelsäure wird im Quecksilbergasometer aufgefangen und von hier in ein Absorptionsrohr geleitet, das sich vorläufig in der Bunsen'schen Eudiometerwanne befindet. Nach dem Ablesen von Volumen, Temperatur u. s. w. kommt dasselbe in ein weites Glasrohr, welches in der bei Hofmann's Dampfdichtebestimmung üblichen Weise als Dampfmantel zu dienen hat und so adjustirt ist, dass der condensirende Amylalkohol immer wieder ins Kochgefäss zurückfliesst. Ein im Dampf befindliches Thermometer zeigt 125°.

Bringt man nun eine am Platindraht befindliche Kugel »wasserfreien« Ätzkalis in das Stickoxyd, so sieht man in kurzer Zeit eine Contraction eintreten, die nach etwa zwei Stunden nicht mehr zunimmt. Zur Sicherheit bleibt der Apparat noch eine Stunde in Gang. Nach dem Abkühlen lasse ich die Kalikugel noch 12 Stunden im Absorptionsrohr, bringe dieses dann wieder in die Quecksilberwanne, und ermittle die zur

¹ Meunier, J. f. pr. Ch., 98, 221.

Volumsreduction erforderlichen Daten. Schliesslich gelangt das zurückgebliebene Gas ins Eudiometer und wird durch Verpuffung mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasserstoff auf seinen Stickoxydulgehalt geprüft.

Von mehreren in dieser Art mit Stickoxyd von einer Darstellung durchgeführten Versuchen sei folgender als Beispiel mitgetheilt:

	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>v</i> ₁ ¹
Trockenes Stickoxyd angewandt	675·6 mm	168·9	15·6	107·95
Gas nach Einwirkung von KOH	562·1	48·0	15·9	25·50
Contraction				82·45
				oder 76·5 %.

Analyse des entstandenen Gases:

	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>v</i> ₁ ¹
Feuchtes Gas	261·4 mm	125·5	16·2	30·97
Nach Zulassung von Wasserstoff	364·6	234·6	16·2	80·75
Nach der Explosion ²	310·3	176·8	16·5	51·74
Contraction				29·01.

Dem entspricht die Zusammensetzung:

Stickoxydul	93·7%
Stickstoff	6·3%

Andere Versuche ergaben:

Contraction . . .	77·3, 78·1, 75·7,	77·1, 77·3, 77·9%
Stickoxydul . . .	⏟ nicht bestimmt	88·3, 85·8, 80·4

Wir sehen also, dass bei der Einwirkung von festem Ätzkali auf Stickoxyd ebenso wie bei der Anwendung von Lauge ein Gemisch von Stickoxydul und Stickstoff entsteht. In dem

¹ *p* = Druck, *v* = corr. Volumen, *t* = Temperatur, *v*₁ = Volumen auf 0° und 1 m Druck reducirt.

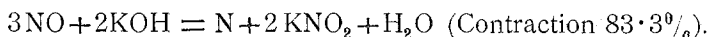
² Dieselbe erfolgte häufig erst nach Zulassung einer kleinen Knallgasmenge.

Ätzkali lässt sich nach der Reaction Nitrit mit Leichtigkeit, Nitrat dagegen nicht nachweisen (Reagentien: Diphenylamin, Sulfanilsäure und Naphtylamin, KJ-Stärke; *p*-Toluidin).

Der Vorgang kann wohl nur erklärt werden, indem man annimmt, dass nebeneinander die folgenden zwei Reactionen stattfinden :



und



Dass primär nur Stickoxydul entstände, welches zum Theil secundär zu Stickstoff reducirt werden würde, ist bei meinen Versuchen ebenso ausgeschlossen, wie bei denen von Russell und Lapraik, weil Stickoxydul, wie ich mich überzeugt habe, gegen festes Ätzkali dieselbe Indifferenz zeigt, wie gegen Lauge.¹

Weshalb die Stickstoffbildung einmal mehr, ein andermal weniger hervortritt, kann ich nicht angeben. Sollten die Temperatur (die ja momentan in der unmittelbaren Nähe der Kalikugel eine höhere sein kann) und der schwankende geringe Wassergehalt vom Ätzkali so bedeutenden Einfluss ausüben können?

Bei näherer Betrachtung der Versuche, bei denen Contraction und Zusammensetzung des entstandenen Gases ermittelt worden sind, zeigt sich noch Folgendes.

Berechnet man aus dem Stickoxydulgehalt von:

$$88\cdot3, 85\cdot8, 80\cdot4 \text{ und } 93\cdot7\frac{0}{0}$$

die entsprechende Contraction, so ergibt sich dieselbe zu:

$$76\cdot4, 76\cdot7, 77\cdot2 \text{ und } 75\cdot8\frac{0}{0};$$

gefunden wurden aber:

$$77\cdot1, 77\cdot3, 77\cdot9 \text{ und } 76\cdot5\frac{0}{0}.$$

Die Übereinstimmung ist keine gute, denn die beobachteten Werthe sind um $0\cdot6$ — $0\cdot7\frac{0}{0}$ grösser, als die berechneten. Der

¹ Berthelot, J. B. f. Ch., 1857, 129.

Grund liegt jedenfalls in den oben erwähnten Beimengungen des im Silbertiegel bei Luftzutritt geschmolzenen Ätzkalis. Namentlich das Kaliumhyperoxyd kommt hiebei in Betracht, weil es sich mit Stickoxyd zu Nitrit verbindet,¹ daher die Contraction vergrößert. Ein anderes als »wasserfreies« Ätzkali war bei diesen Versuchen nicht anwendbar; das gewöhnliche Präparat wird bei höherer Temperatur im Stickoxyd flüssig und macht dadurch Ablesungen unmöglich. Übrigens verläuft die Reaction hiebei nicht wesentlich anders. Von den vielen Versuchen sei nur einer erwähnt.

2. Versuch mit wasserhaltigem Ätzkali.

Ein Einschlussrohr, in welchem sich ein Stängelchen (circa 5 g) Ätzkali befindet, wird durch Verdrängung der Luft mit Stickoxyd gefüllt, zugeschmolzen und 40 Stunden auf 170° bis 175° erhitzt. Das resultirende Gas wird im Eudiometer erst mit einer Eisenvitriollösung-Papiermachékugel behandelt, dann (weil die Tension der Eisenlösung nicht bekannt ist und auch etwas davon an der Rohrwand haften geblieben) getrocknet und durch Verpüffung mit Wasserstoff analysirt.

	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>v</i> ₁
Feuchtes Gas	290·2	146·0	15·0	40·16
Nach Behandlung mit FeSO ₄ , getrocknet	287·4	145·8	14·2	39·83
Nach Zulassung von H, ge- trocknet	445·2	303·4	13·9	128·54
Nach der Explosion, ge- trocknet	393·5	253·2	13·7	94·88
Contraction				33·66

Die Umsetzung zwischen dem Kali und dem Stickoxyde war also eine vollständige; aus der Contraction berechnet sich der Stickoxydulgehalt des Einwirkungsproductes zu 84·5⁰/₁₀.

¹ Harcourt, Jahresbericht für Chemie, 1861, 170.

Eine Reihe von Versuchen hatte endlich die Anwendung höchst concentrirter Lauge (von 50—75⁰/₀) zum Zwecke, doch gelang es selten, ein Experiment in der gewünschten Art zu Ende zu führen; durch das genannte Reagens wird das Glas eben derart angegriffen, dass die Röhren meist springen. Geschieht dies ausnahmsweise einmal nicht, so sieht man schon nach mehreren Stunden statt der Lauge eine Gallerte von Kaliumsilicatlösung im Rohr, welche natürlich schlecht auf's Stickoxyd einwirkt. Wenigstens wurde wiederholt nach zwanzigstündigem Erhitzen noch unangegriffenes Stickoxyd nachgewiesen.
