© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ueber die

Zersetzungen salpetersaurer Salze

durch Kohle.

Von

August Vogel, jun.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ueber die

Zersetzungen salpetersaurer Salze durch Kohle

von

August Vogel, jun.

In dem Umstande, dass die salpetrigsauren Salze noch so wenig für allgemeine technische Zwecke Anwendung finden, liegt wohl der Grund, dass man bisher deren vereinfachte Darstellungsweise nicht nachhaltiger zum Gegenstande der Bearbeitung machte. Salpetrigsaures Kali und Natron werden bekanntlich erhalten, wenn man salpetersaures Kali oder Natron so lange schmilzt, bis eine herausgenommene Probe der geschmolzenen Salze, beim Auflösen, eine alkalisch reagirende Lösung gibt, in welcher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen bräunlichen Niederschlag, ein Gemenge von salpetrigsaurem Silberoxyd und Silberoxyd, hervorbringt. Nachdem das so erhaltene salpetrigsaure Silberoxyd durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren gereinigt ist, bietet es allerdings ein geeignetes, aber sehr umständliches und auch kostspieliges Mittel dar, um durch doppelte Zerlegung andere salpetrigsaure Salze zu gewinnen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Einer grösseren Menge salpetrigsauren Kali's zu einem mehr technischen Zwecke benöthigt, versuchte ich die Darstellung des salpetrigsauren Kali's durch Reduktion von Salpeter mittelst Kohle zu bewerkstelligen, und lege in dem Folgenden meine hiebei gewonnenen wissenschaftlichen Resultate vor.

Wenn ein Gemisch von Kohle und Salpeter einer Temperatur ausgesetzt wird, welche die des schmelzenden letzteren Bestandtheils nur um wenige Grade übersteigt, so oxydirt sich die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure schon ohne Feuererscheinung vollständig und zwar zu Kohlensäure. Bei gesteigerter Temperatur geht dieser Prozess mit Feuererscheinung und je nach der grösseren oder geringeren Menge der angewendeten Kohle mit heftigerer oder schwächerer Detonation von Statten. Der auf diese Weise entstandene feste Rückstand ist ebenfalls von dem grösseren oder geringeren Vorherrschen eines der Bestandtheile des Gemisches abhängig, und er besteht hiernach entweder aus kohlensaurem oder salpetrigsaurem Kali oder einem Gemisehe von beiden, wobei die gasförmigen Produkte der Hauptsache nach nur Kohlensäure sind. Die Zersetzung geht nämlich nach folgenden Formeln vor sich:

$$\left.\begin{matrix} KO, NO_5 \\ C \end{matrix}\right\} = \overbrace{KO, NO_3}^{\text{Rückstand}} + \overbrace{CO_2}^{\text{Gas}}$$

oder

$$\left.\begin{matrix} 2(KO, NO_5) \\ 5\,C \end{matrix}\right\} = 2(KO, CO_2) + 3\,CO^2 + 2\,N.$$

Im ersteren Falle entweicht also nur Kohlensäure, im zweiten dagegen zugleich der Stickstoff des Salpeters in reiner Gasform. In diesem letzteren Falle geht die Zersetzung mit besonders heftiger Detonation von Statten. Das als Rückstand bleibende kohlensaure Kali, von

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

dem indess ein bedeutender Theil durch die Heftigkeit der Explosion mechanisch entführt wird, enthält Spuren von salpetrigsaurem Kali.

Im ersterwähnten Fall, welcher speciell Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist, bleibt nach vollständig erfolgter Oxydation des Kohlenstoffs ein leichtflüssiger Rückstand von schwach gelblich grüner Farbe, der im Wesentlichen aus salpetrigsaurem Kali besteht, verunreinigt durch geringe Mengen von kohlensaurem Kali oder nach Umständen auch durch Salpeter.

So bequem es nun auch für die Darstellung salpetrigsaurer Salze wäre, wenn sich auf diesem Wege ein völlig reines Kalisalz darstellen liesse, so war diess doch bisher nicht möglich, indem eine obwohl unbedeutende Menge von Kohlensäure sich nach dieser Methode nicht wohl vermeiden zu lassen scheint. Die Beimengung von kohlensaurem Kali ist jedoch zum Theil von einer Zersetzung bedingt, die unabhängig von den oben gegebenen Formeln vor sich geht, da sie mit einer gewissen untergeordneten Menge von Stickoxyd in dem gebildeten Gase in Relation steht. Als ich nämlich, um die Natur der entwickelten gasförmigen Produkte zu untersuchen, eine Probe des nach der obigen Formel zusammen gesetzten Gemenges aus Salpeter und Kohle (nämlich 101,2: 6) im Kohlensäurestrom erhitzte und das über Quecksilber aufgefangene Gas nachher von Kalilauge absorbiren liess, lieferten 0,214 Gramm. des Gemisches einen Rückstand von 5,2 CC. eines Gases, das an der Luft sich gelb färbte und sich nicht entzünden oder verpuffen liess. Dasselbe bestand demnach nur aus Stickoxydgas. Namentlich war aber auch durch diesen Versuch die Abwesenheit des Kohlenoxydes in dem erhaltenen Gase dargethan, auf die ich sogleich noch zurückkommen werde.

Die eben genannte Einmischung von Stickoxyd in dem erhaltenen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Gasgemenge geht, wie oben bemerkt, Hand in Hand mit dem verunreinigenden Gehalte an kohlensaurem Kali im Rückstande. Der Zusammenhang zwischen beiden ergibt sich leicht aus der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 2\,KO,\,NO_5 \\ 3\,C \end{matrix}\right\} = 2\,KO,\,CO_2 + 1\,CO_2 + 2\,NO_2$$

Durch das völlige Zerfallen der Salpetersäure in der Art, dass die Produkte nicht mehr fähig sind, das gleichzeitig von der Säure befreite Alkali zu neutralisiren, tritt mit dieser freien Basis die ebenfalls neu entstandene Kohlensäure in Verbindung. Nach der obigen Angabe waren 5,2 CC. Stickoxydgas erhalten worden, wobei vorläufig eine Beimengung von Stickgas unentschieden gelassen wurde. Diese 5,2 CC. entsprechen einem Gewicht = 0,007 Gramm.

In dem Rückstande wurde die Kohlensäure als kohlensaurer Kalk gefällt. Aus der Formel ergibt sich, dass 2 Aequivalente des entwickelten Stickoxydgases auch 2 Aequivalenten kohlensauren Kalkes im Rückstande entsprechen. Man hätte demnach eine der 7 Milligrmm. Stickoxydgas im Aequivalentenverhältniss entsprechende Menge des Kalkniederschlages erhalten müssen. Nämlich 50: 30 = x: 7

$$CaO,\,CO_2 = 0{,}012 \text{ Gramm.}$$

Der Versuch ergab aber statt

$$0{,}012 - 0{,}017.$$

Dieses Mehrgewicht deutet offenbar darauf hin, dass jene 5,2 CC. als Rückstand von der Absorption des Kali gebliebenen Gases nicht reines Stickoxydgas waren, sondern dass demselben noch eine kleine Menge Stickgas mechanisch beigemengt war, herrührend von einer partiellen Zersetzung der Probe nach dem Schema

$$\left.\begin{matrix} 2\,KO,\,NO_5 \\ 5\,C \end{matrix}\right\} = 2\,KO,\,CO_2 + 3\,CO_2 + 2\,N.$$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wäre jener Gasrückstand reines Stickgas gewesen, so hätten 21 Milligramm kohlensauren Kalkes aus dem Rückstande erhalten werden müssen.

Der Kürze wegen sind nur die Werthe der mittlern von 3 verschiedenen Beobachtungen hier angeführt worden, deren Abweichen aber zeigte, dass jene Bildung von Stickoxyd- und Stickgas nur von zufälligen äusseren Verhältnissen, von der Temperatur und nicht vollkommen zu erreichender Mischung abhänge, und daher nicht constant ist. In den beiden Versuchen wurden nämlich folgende Werthe gefunden:

Gemenge:	von Kali nicht absorbirtes: $m\,(NO_2) + n\,(N)$
0,214	4,8 c. c.
0,214	8,0 c. c.

In beiden Rückständen fand sich mehr kohlensaures Kali, als dem entwickelten, nicht vom Kali absorbirten Gase entsprochen hätte, wenn es reines Stickoxydgas gewesen wäre; so namentlich im letzteren Versuche.

Da auf diese Weise ein Theil des Kohlenstoffs im Gemenge dazu verwendet wird, die Zerlegung des Salpeters in ihm ferner liegende Verbindungen, als das salpetrigsaure Kali zu bewirken, so wird natürlich bei dem angegebenen Verhältniss

$$1\,KO,\,NO_5 : 1\,C$$

offenbar ein Theil Salpeter ganz unzerlegt bleiben müssen, der sich denn auch in der That durch die Löslichkeit von Blattgold in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten wässrigen Solution des Rückstandes kund gab. Indem der Kohlenstoff in die Zusammensetzung des den Rückstand verunreinigenden kohlensauren Kali's eingeht und sich dabei in der Art an den Zersetzungsprozess betheiligt, dass Stickgas und Stickoxydgas entwickelt werden, so geht diese Zersetzung nach den Formeln vor sich:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}2\,KO,\,NO_5\\5\,C\end{matrix}\right\} = 2\,KO,\,CO_2 + 3\,CO_2 + 2\,N.$$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

wo also Stickgas neben Kohlensäure als gasförmiges Produkt auftritt und:

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}2\,KO,\,NO_5\\3\,C\end{matrix}\right\} = 2\,KO,\,CO_2 + CO_2 + 2\,NO_2$$

wonach sich im Gase ausser Kohlensäure noch Stickoxyd findet.

In der Formel I. hätten die 5 Aequivalente Kohlenstoff nach dem Schema:

$$\left.\begin{matrix}KO,\,NO_5\\C\end{matrix}\right\} = KO,\,NO_3 + CO_2$$

auch 5 Aequivalente Salpeter zersetzen müssen; sie zersetzten aber nur 2 Aequivalente; es bleiben daher die übrigen 3, ebenfalls für sie berechneten, unzersetzt. Gleichzeitig aber resultirten aus dieser Zersetzung 2 Aeq. kohlensaures Kali im Rückstande. Nach diesem Schema kann man also von der gefundenen Menge kohlensauren Kali's auf den Gehalt an unzersetzten Salpeter gelangen.

Ebenso für die Formel II., wo auf 2 Aeq. kohlensauren Kali's im Rückstande 1 Aeq. unzersetzten salpetersauren Kali's kömmt.

Hieraus erklärt sich, warum in allen Versuchen der nach dem Prozess bleibende Rückstand von salpetrigsaurem Kali dem Gewichte nach grösser gefunden wurde, als er berechnet war. Der zur Bildung des kohlensauren Kali's verwendete Theil des Salpeters zersetzte sich nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}5\,KO,\,NO\\5\,C\end{matrix}\right\} = 3\,KO,\,NO_5 + \begin{matrix}2\,KO,\,NO_5\\5\,C\end{matrix}$$

Anstatt also 5 Aeq. salpetrigsauren Kali's zu bekommen, ergaben sich 3 Aeq. unzersetzten Salpeters und 2 Aequ. kohlensaures Kali, welches folgenden Einfluss auf das absolute Gewicht der Beobachtungsprobe äusserte:

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die berechneten 5 Aeq. = 425

Statt dessen gefunden: 3 Aeq. = 303 } = 441
und 2 Aequ. KO, CO_2 = 138

Also auf je zwei Aequ. KO, CO_2 = 138

441
eine Gewichtszunahme von — 425

Zunahme = 16

So ergaben sich z. B. bei einem Versuche aus 214 Milligramm des Gemisches 101 : 6 nicht wie berechnet auf KO, NO_3 = 170, sondern 175 Milligramm. In demselben fanden sich 4,8 Milligramm kohlensaures Kali, während nach der obigen Rechnung 5,6 Milligramm zu erwarten waren; ähnliche Resultate lieferte eine Reihe weiterer specieller Versuche.

Hier ist nun aber zu bemerken, dass die Anwesenheit von Stickoxyd im entwickelten Gase wieder eine Gewichts-Abnahme im Rückstande bedingen würde, herrührend von dem Prozesse nach dem Schema

$$2\ KO, NO_5 + 3\ C$$

und man erhält in diesem Falle

statt der berechneten 3 Aeq. KO, NO_3 = 255

2 Aeq. KO, CO_2 = 138 } = 239
1 Aeq. KO, NO_5 = 101

diess bedingt auf die 138 KO, CO_2 im Rückstande einen Verlust = 255
— 239
16

Wäre also das von der Kalilauge nicht absorbirte Gas gerade zur Hälfte aus Stickgas und aus Stickoxyd zusammen gesetzt gewesen, so hätte sich die Zunahme mit der Abnahme gerade corrigiren müssen. Da sich erstere aber im Verhältniss zur gefundenen Menge an kohlensaurem Kali im Rückstande durch den Versuch sehr constant fand, so berechtigt diess wohl zu der Voraussetzung, dass das Gasgemenge nur einen un-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

bedeutenden Theil nach aus Stickoxyd bestehe, dagegen Stickgas im grossen Uebergewicht enthalte.

Ich kehre nun zu der oben schon bewiesenen Abwesenheit des Kohlenoxydgases in den gasförmigen Produkten des Zersetzungsprozesses zurück. Durch direkte Versuche hatte ich mich überzeugt, dass Kohlenoxydgas beim Durchleiten durch schmelzenden und weit über jene Temperatur erhitzten Salpeters, bei welcher damit gemengte Kohle vollständig oxydirt, sich durchaus nicht verändert. Diese Thatsache festgestellt, hätte man vielleicht vermuthen können, dass auch bei gegenseitiger Einwirkung des Salpeters und der Kohle sich zunächst diese Oxydationsstufe des Kohlenstoffs bilden dürfte, oder ein Gemeng von beiden Oxydationsstufen. Wie gezeigt befindet sich jedoch keine Spur von Kohlenoxydgas in dem Gemenge. Der Prozess hätte sich nach dem Schema gestalten können:

$$\left.\begin{matrix} KO, NO_5 \\ 2\,C \end{matrix}\right\} = KO, NO_3 + 2\,CO.$$

Bei der niedrigen Temperatur, mit welcher der Zersetzungsprozess von Statten geht, verbindet sich der Sauerstoff indess noch nicht in einem Verhältniss von Aequivalent zu Aequivalent. Auf dieselben Resultate führte auch die Untersuchung der gasförmigen Produkte der Schiesspulverexplosion. Indem zu dem Ende in einem entsprechend construirten Apparat Schiesspulver portionenweise im Kohlensäurestrome in einem schwach rothglühenden U förmig gebogenen Rohre zur Explosion gelangte, fand ich, dass das dabei entwickelte Gas nicht nur beim Jagdpulver vollkommen frei von Kohlenoxyd war, sondern dass selbst bei einem nach der Formel des Sprengpulvers, welches doch offenbar auf die Entwicklung dieses Gases berechnet zu seyn scheint*), hergestellten

*) Knapp's Technologie. Bd. I., pag. 305.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

schwefelfreien Pulvers in dem Gasgemenge kein Kohlenoxydgas nachgewiesen werden konnte.

Aehnlich mit der theoretischen Formel für das Sprengpulver

$$KO\ NO_5 + 6\,C = N + KS + 6\,CO$$

wurde ein inniges Gemisch bereitet aus weissgeglühtem Kienruss und reinem Salpeter in dem Verhältniss von 4 Aeq. zu 1 Aeq. Das gekörnte Gemisch detonirte nach der oben angegebenen Weise in kleinen Portionen. Nach der Zersetzung des Sprengpulvers war der Vorgang nach folgendem Schema zu erwarten:

$$\left.\begin{matrix} KO\ NO_5 \\ 4\,C \end{matrix}\right\} = KO\ CO_2 + 3\,CO + N.$$

Dieser Vermuthung widersprach der Versuch indess auf's entschiedenste.

375 Milligram. dieses bei 110 °C. im luftleeren Raume getrockneten Gemisches lieferten:

	Von Kali nicht absorbirtes Gas:
Rohr Nro. 1 . . .	29,0 C. C.
„ Nro. 2 . . .	13,0 C. C.
	42,0 C. C.

Temperatur der Sperrflüssigkeit . . . 16° C.

Barometerstand . . . . . 26″ 2‴ Par.

Daraus berechnet für das Volumen bei 0° und 760 M. M. Barometerstand 35,4 C. C.

Im Rückstande fand sich kein Stickgas mehr, und die ganze Quantität des Kali war durch Kohlensäure neutralisirt; zugleich fand sich dem Rückstande noch unoxydirte Kohle beigemengt. Bei gleichzeitiger Betrachtung des Gasvolumens ergibt sich hieraus, dass dasselbe kein Kohlenoxydgas enthalten konnte; denn nach obiger Formel hätten die 378 Milligramm Pulver liefern müssen:

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

N	42	Milligramm	=	33,1 C. C.
CO	42	„	=	33,2 C. C.
				66,3 C. C.

Die gefundene Menge des von Kali nicht absorbirten Gases entspricht nun fast genau dem durch die Zersetzung frei gewordenen Stickstoff; die Kohle konnte sich jedoch bei der niedrigen Temperatur nicht zu Kohlenoxyd neben der hier schon entstandenen Kohlensäure verbinden, wie es die theoretische Formel verlangt hätte. Ihr Ueberschuss blieb daher im ungebundenen Zustande dem rückständigen kohlensauren Kali beigemengt.

Obgleich das gefundene Gasvolumen um 2 C. C. (eine Abweichung, die aber wohl innerhalb der Gränzen der Fehlerquellen liegt) grösser ausgefallen, als es sich bei der vollkommenen Abwesenheit des Kohlenoxydgases darin berechnet, so konnte doch weder durch Kupferchlorür, noch durch Einleiten in Kalkwasser über glühendes Kupferoxyd Kohlenoxyd in dem Gemenge nachgewiesen werden. Es wurde somit nur Kohlensäure und Stickgas entwickelt.

Diese Versuche widersprechen allerdings früheren Beobachtungen*), welche die Explosionsprodukte grösserer Mengen von Schiesspulver zum Gegenstande hatten, wobei unter veränderten Umständen abweichende Resultate erklärlich erscheinen. Aus den von mir unter den einschränkenden Bedingungen der Detonation vorgenommenen Versuchen mit möglichst kleinen Portionen in einem schwach rothglühenden Rohre ergaben sich entschiedene und bei öfteren Wiederholungen stets constante Resultate.

Auch in einem anderen bei dieser Gelegenheit untersuchten Pro-

*) Knapp's Technologie a. a. O.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

zesse, nämlich der Wechselwirkung zwischen Salpeter und oxalsaurem Kali in derselben Temperatur, wobei das Kohlenoxydgas im status nascens mit dem schmelzenden Salpeter in Berührung tritt, oxydirt sich dasselbe sogleich wieder zu Kohlensäure, oder vielleicht richtiger, vereinigt sich der Sauerstoff erst mit $\frac{1}{2}$ Aeq. Kohlenstoff. Der Vorgang verläuft nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{array}{r} 2KO,\ C_2O_3 = 2KO,\ CO_2 + 2CO \\ + KO,\ NO_5 \end{array}\right\} \begin{array}{l} = 2KO,\ CO_2 + 2CO_2 \\ + KO,\ NO_3. \end{array}$$

Hier entweicht also das Kohlenoxyd nicht als Gas aus dem Gemische, sondern wird schon bei einer geringeren Temperatur, als zur Zersetzung des oxalsauren Salzes für sich erforderlich ist, zu Kohlensäure oxydirt, obgleich auf diese keine freie Basis disponirend wirken konnte. Diese eigenthümliche Erscheinung ist vielleicht dadurch bedingt, dass eben das rückständige salpetrigsaure Kali ein viel beständigeres Salz als salpetersaures Kali ist, und dass diese Repulsion der 2O im Salpeter, combinirt mit der starken Verwandtschaft des C zu 2O in der Kohlensäure, eben keine andere Art der Zersetzung zulässt. Beide Aktionen wären indess ebensowohl beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch schmelzenden Salpeter vorhanden; wie es scheint bleiben aber die Atome, nachdem sie einmal zu der Verbindung O : C im Kohlenoxyd zur Ruhe gekommen, völlig indifferent. Uebrigens gestalten sich die Zersetzungen aller Gemische aus Salpeter und neutralem oxalsaurem Kali in verschiedenen Verhältnissen ganz ähnlich der hier speciell in Rede stehenden mit Kohle.

Die Untersuchung der hiebei möglichen Fälle führte zu folgenden Resultaten:

Die Zersetzung geht in allen Fällen, wenn kein Ueberschuss von kleesaurem Kali vorhanden ist, bei gehörig gleichmässig gesteigertem Erhitzen und möglichst inniger Mengung der beiden Salze ohne irgend

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

bedeutende Entwicklung von Kohlenoxydgas vor sich. Bei hinlänglicher Menge Salpeter wird derselbe zu salpetrigsauren Kali reducirt; bei einem Ueberschuss an kleesaurem Kali wird auch dieses noch zerlegt und es entweicht neben Kohlensäure noch Stickgas und der Rückstand besteht nur aus kohlensaurem Kali.

Man erhält demnach folgende bestimmt abgegränzte mögliche Fälle der Zersetzung:

1) 1 Aequivalent Salpeter und 2 Aequivalente oxalsauren Kali's.

Hier reicht gerade der bei der Reduktion des Salpeters zu salpetrigsauren Kali aus der Verbindung tretende Sauerstoff hin, um die ganze Menge des gleichzeitig aus dem oxalsauren Kali entwickelten Kohlenoxydgases im status nascens in Kohlensäure überzuführen, die dann als solche entweicht.

	festen Rückstand	Gas
Es geben $KONO_5$	$= KONO_3$	$2CO_2$
$2(KOC_2O_3)$	$2(KOCO_2)$	

Schon in der Gewichtsabnahme und in dem Umstande, dass bei dem Prozesse kein von Kali unabsorbirtes Gas entwickelt wurde (mit Ausnahme der geringen Spuren von Kohlenoxydgas) liegt ein hinlängliches Kriterium über die Natur dieses Vorgangs.

Es wurde auf diese Weise erhalten:

Berechnet	Rückstand	Gas oder Gewichtsabnahme
$KONO_5 = 101$	$KONO_3 = 85$	$2CO_2 = 44$
$2(KOC_2O_3) = 166$	$2(KOCO_2) = 138$	
267	223	44
Gefunden übereinstimmend in 4 Versuchen 222		45

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Durch Fällen der Kohlensäure des Rückstandes mit salpetersaurem Kalk ergaben sich 100 kohlensaurer Kalk, welche Menge genau den 2 Aequivalenten kohlensauren Kali's entspricht. Die ganze Menge des 1 Aeq. Salpeter war zu salpetrigsauren Kali reducirt, indem die mit Salzsäure versetzte Lösung desselben nur äusserst schwach auf Blattgold wirkte.

2) Ist in einem Gemische der beiden Salze mehr Salpeter vorhanden, als in Nr. 1, so bleibt dieser Ueberschuss unzerlegt. Der Prozess geht aber im Uebrigen ebenso wie sub Nr. 1 vor sich.

2 Aeq. Salpeter und 2 Aeq. oxalsaures Kali liefern im Rückstande 1 Aeq. salpetrigsaures Kali, 2 Aeq. kohlensaures Kali und 1 Aeq. unzerlegten Salpeters.

Durch den Versuch ergeben sich folgende Werthe:

	Berechnet	Fester Rückstand	Gas oder Gewichtsabnahme
$2\left\{\begin{matrix} KONO_5 \\ KOC_2O_3 \end{matrix}\right\} =$	$1KONO_5$	= 101	
	$1KONO_3$	= 85	$2CO_2$ = 44
	$2(KOCO_2)$	= 138	
		324	44
Gefunden übereinstimmend in 2 Versuchen		323	45.

Aus dem Rückstande wurde durch salpetersauren Kalk 101 kohlensaurer Kalk gefällt.

3) Anders gestaltet sich aber der Vorgang, wenn in dem Gemische mehr oxalsaures Kali vorhanden ist, als in Nr. 1; in diesem Falle dehnt sich die zersetzende Wirkung des Kohlenoxydgases auch noch auf das gebildete salpetrigsaure Kali aus, dessen ganzer Sauerstoffgehalt noch zur Ueberführung des Kohlenoxydes in Kohlensäure verwendet wird, wodurch der in Freiheit gesetzte Stickstoff als Gas entweicht.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Man hat für diesen Fall das Schema:

$$\left.\begin{matrix} KONO_5 \\ 5(KOC_2O_3) \end{matrix}\right\} = 6(KO,\ CO_2) + 4CO_2 + N$$

oder

$$\left.\begin{matrix} KONO_5 \\ 5(KOC_2O_3) \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} KONO_3 + 2CO_2 \\ 2(KOCO_2) + 3(KOC_2O_3) \end{matrix}\right\} = 6(KOCO_2) + 4CO_2 + N.$$

oder

$$\left.\begin{matrix} KONO_3 \\ 3(KOC_2O_3) \end{matrix}\right\} = 4(KOCO_2) + 2CO_2 + N.$$

Im Versuche ergaben sich folgende Werthe:

			Fester Rückstand		Gas oder Gewichts-Abnahme	
Berechnet:	$KONO_5$	101	$KOCO_2$	69	$4CO_2$	88
	$5(KOC_2O_3)$	415	$5(KOCO_2)$	345	N	14
		516		414		102
Gefunden (Mittel von 3 Versuchen)				410		106

Durch den grösseren Ueberschuss an oxalsaurem Kali war es in diesem Falle schwer, die Oxydation so gleichmässig zu leiten, dass kein Kohlenoxydgas sich unter den entwickelten Gasen fand. Damit zusammenhängend fanden sich auch im Rückstande meistens Spuren von salpetrigsaurem Kali. Diese unbedeutenden Verunreinigungen rühren offenbar davon her, dass man die Methode des Experiments nicht vollkommen in der Gewalt hat; sie sind aber bei gehöriger Mischung beider Salze und langsam gesteigertem Erhitzen auf ein fast unmerkliches Minimum zurückzuführen.

Aus den angestellten Versuchen und den daraus gezogenen Schlüssen geht hervor, dass sich nach der mitgetheilten Methode aus einem Gemisch von Salpeter und Kohle allerdings kein ganz chemisch reines

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

kohlensaures Kali darstellen lässt und ich beschränkte mich darauf, die Verhältnisse aufzufinden, unter welchen die das Präparat stets begleitenden Verunreinigungen auf ihr Minimum zurückgeführt werden können. Meine Versuche nach dieser Richtung führten zu dem entschiedenen Resultate, dass nächst den Beziehungsweisen Quantitäten von Salpeter und Kohle vor Allem eine zu bedeutende Temperaturerhöhung das Auftreten der Verunreinigungen in grösserer Menge zu veranlassen im Stande ist. Die nachfolgenden procentischen Angaben werden diess auf das Unzweifelhafteste darthun.

A.

Zu wiederholten Versuchen wurde die Operation der Zersetzung des Salpeters durch Kohle in dem Verhältniss von 101 : 6 bei einer Temperatur vorgenommen, die den Schmelzpunkt des Salpeters nur um ein ganz Geringes überstieg. Obgleich nicht die geringste Feuererscheinung stattgefunden hatte, ergab der Rückstand dennoch einen nicht unbedeutenden Gehalt an kohlensaurem Kali.

In drei verschiedenen Versuchen zeigte sich der Rückstand folgendermassen zusammengesetzt:

			Berechnet nach S. 19.
Nr. 1.			
Kohlensaures Kali	9,5	proc.	9,5
Salpetersaures Kali	20,8	„	25,3
Salpetrigsaures Kali	69,7	„	65,2
Nr. 2.			
Kohlensaures Kali	8,3	„	8,3
Salpetersaures Kali	18,3	„	20,4
Salpetrigsaures Kali	83,4	„	71,3
Nr. 3.			
Kohlensaures Kali	13,2	„	13,2
Salpetersaures Kali	28,9	„	28,0
Salpetrigsaures Kali	57,9	„	58,8

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

In Nr. 3 war die Gasentbindung schon mit ziemlicher Energie vor sich gegangen, weshalb hier auch sogleich ein bedeutend gesteigerter Gehalt an kohlensaurem Kali wahrgenommen wird. In Nr. 1 und 2 war die Temperatur so niedrig gehalten worden, dass überhaupt eben nur noch die Oxydation des Kohlenstoffs vor sich gehen konnte und daher sehr langsam geschah, so dass in diesen beiden Versuchen der Gehalt an kohlensaurem Kali für die gegebenen Umstände wohl auf sein Minimum reducirt seyn dürfte.

Der analytischen Methode, nach welcher die drei Kalisalze des Rückstandes mit möglichster Genauigkeit quantitativ bestimmt werden konnten, musste natürlich zur Erzielung zuverlässiger Resultate die umfassendste Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Was die Bestimmung des salpetrigsauren Kali's anbelangt, so geschah dieselbe auf direktem Wege nach Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Kali durch Oxydation mittelst Salpetersäure. Kennt man die Menge des Gemisches von salpetrigsaurem, salpetersaurem und kohlensaurem Kali, so ergaben sich hiebei aus der Zunahme die relativen Mengen des salpetersauren und salpetrigsauren Kali's, indem auf je 16 Zunahme des Gemisches aus Salpeter und salpetrigsaurem Kali in demselben 1 Aeq. = 85 salpetrigsaures Kali kommen, natürlich nach Abzug der Differenz zwischen kohlensaurem und salpetersaurem Kali, bezogen auf die gefundene Menge $KOCO_2$, welches erstere ja auch in Salpeter verwandelt wird.

Das Wiederoxydiren des salpetrigsauren Kali's durch Salpetersäure, eine in ihrer Ausführung nicht ganz einfache Operation, kann begreiflicherweise auch umgangen werden, wenn man absolut sicher ist, während der Reduktion keinen Verlust am Gemenge erlitten zu haben, da man für diesen Fall ja schon im Voraus weiss, wie viel Salpeter der-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

selbe nach der Behandlung mit Salpetersäure geben wird und man nach dem Abzuge der 101 — 69 = 32 für jedes Aequivalent kohlensauren Kali's aus der so zu sagen theoretischen Zunahme den Gehalt an den beiden fraglichen Salzen im Rückstande nach der Reduktion bestimmen kann.

Es folgt hier beispielsweise diese Rechnung mit den wirklich gefundenen Zahlen eines der angeführten Versuche, um deren Resultate mit der nach der Formel berechneten Zusammensetzung vergleichen zu können, wonach auf 2 Aequivalente kohlensauren Kali's im Rückstande 3 Aequivalente unzersetzten Salpeters kommen und die sich in den obigen Angaben vorangestellt finden.

In dem Versuche Nr. 1 wurden folgende Werthe erhalten:

Gemisch 101 : 6	428
Rückstand	348
Kohlensaurer Kalk = 24 berechnet auf kohlensaures Kali	33

d. h. am Procentgehalte von kohlensaurem Kali im Rückstande = 9,5.

Die 348 Milligramm Rückstand wurden mit Salpetersäure behandelt; sie lieferten eingedampft und zum ruhigen Schmelzen erhitzt 404 salpetersaures Kali. Ein Theil der Zunahme kommt auf Kosten der durch Salpetersäure ersetzten Kohlensäure, der Rest rührt her von der Oxydation des salpetrigsauren Kali's zu salpetersauren.

33 Milligramm kohlensaures Kali lieferte zu der aus der ganzen Masse des Rückstandes durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen 404 Milligramm Salpeter

$$33 : x = 69 : 101$$
$$x = 45{,}69$$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

und es bleiben für den aus dem Gemisch von unzersetztem Salpeter und dem salpetrigsauren Kali ein Rest von 404 — 45,69 = 358,31 Salpeter; er selbst betrug an Gewicht

$$m(KO, NO_5) + n(KO, NO_3) = 348 - 33 = 315.$$

Die Sauerstoffaufnahme bei der Behandlung mit Salpetersäure betrug

$$358,31 - 315 = 42,69.$$

Von dieser Zunahme entsprechen je 2 Aeq. O = 1 : 6 einem Aequivalente salpetrigsauren Kali's in dem oxydirten Gemische und man erhält demnach

$$16 : 42,69 = 85 : x$$
$$x = 226,8$$

salpetrigsaures Kali in 348 Rückstand oder auf 100 berechnet

$$= 65,2 \text{ proc.},$$

woraus sich dann die procentische Zusammensetzung des Rückstandes berechnet:

Kohlensaures Kali	9,5
Salpetersaures Kali	25,3
Salpetrigsaures Kali	65,2
	100,0

Die Resultate dieser analytischen Methode weichen offenbar ziemlich bedeutend ab von der zuerst angegebenen theoretischen, nach welcher auf 2 Aeq. kohlensauren Kali's im Rückstande 3 Aeq. unzersetzten Salpeters angenommen wurden. Dieser Unterschied rührt jedoch von der gleichzeitigen Bildung von Stickoxyd während des Zersetzungsprozesses her, die bei der nach der theoretischen Methode gewonnenen Angabe nicht berücksichtigt worden.

Die Entwicklung von Stickoxydgas geht nach folgendem Schema von Statten:

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$$\begin{matrix} 2KO, NO_5 \\ 3C \end{matrix} = 2KO, CO_2 + CO_2 + 2NO_2$$

Man ersieht auf den ersten Blick, dass durch diese Art der Zersetzung ein noch grösseres Vorwiegen des kohlensauren Kali's gegen das salpetrigsaure hervorgehen muss, indem hiernach schon 3 Aequivalente Kohlenstoff hinreichen 2 Aequivalente kohlensaures Kali zu bilden, während nach der andern Formel, wo nur Stickstoff neben Kohlensäure als Gas auftrat, 5 Aequivalente dazu erforderlich waren. Dagegen muss das relative Gewicht des salpetersauren Kali's ebenfalls noch mehr vorherrschend werden.

Die angestellten Versuche ergaben jedoch zwischen der entwickelten Menge Stickstoff und Stickoxydgas kein constantes Verhältniss weder unter den verschiedenen Operationen, noch nach den verschiedenen Stadien der Zersetzung in den einzelnen Versuchen. Es bleibt daher nichts übrig, als diese beiden Zersetzungen als von einander unabhängig und zufälligen, wechselnden Einflüssen zugehörig zu betrachten. Hieraus erklärt sich auch zugleich die grosse Verschiedenheit in den Abweichungen der nach dem Schema $2(KO, NO_5) + 5C$ berechneten und der durch den Versuch gefundenen Werthe der Verunreinigungen des salpetrigsauren Kali's.

Um die letztere Zersetzungsweise noch weiter aufzuklären untersuchte ich die Produkte eines nach der oben dafür entwickelten Formel

$$2KONO_5 + 3C = 202 : 18$$

zusammengesetzten Gemisches, wenn gleich im Voraus angenommen werden durfte, dass der grösste Theil derselben in seiner Zersetzung den stärkeren Verwandtschaften der Schemata

$$\begin{matrix} 2KONO_5 \\ 5C \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} KONO_5 \\ C \end{matrix}$$

folgen würde.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das Resultat dieses Versuches war Folgendes:

110 Milligramm des nach den angegebenen Verhältnissen zusammengesetzten Gemisches wurden wie in den übrigen Versuchen in einem Strom von Kohlensäure erhitzt. Das Gemeng brennt zwar, wenn man es anzuzünden versucht, nicht von selbst fort, steigert man jedoch die Temperatur langsam, so erfolgt die Zersetzung unter heftiger Detonation. Es gelang indess durch sehr vorsichtig und langsam fortschreitendes Erwärmen die Operation im Platinschiffchen ohne alle Feuererscheinung zu bewerkstelligen. Auf diese Weise gelang es, einen von Kalilauge nicht absorbirten Gasrückstand zu erhalten von 9,3 Cubikcentimeter (nach der Reduktion auf 0° Temperatur und 0,76 M. Barometerstand).

Diese wurden mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt, welches unter Auftreten der charakteristischen schwarzen Färbung 4,2 cc. Stickoxydgas davon absorbirte.

Der Gesammtrückstand wog 0,077 Gramm. In diesem bestimmte ich wie oben den Gehalt an kohlensaurem Kali durch Fällung mit salpetersaurer Kalkerde und erhielt 0,020 kohlensaure Kalkerde, welche den Gehalt an kohlensaurem Kali im Rückstande zu 27,7 Milligramm geben.

Ich versuche nun zu zeigen, welchen Aufschluss diese Daten über den Prozess zu geben im Stande sind.

Es ist klar, dass auf jedes Aequivalent Stickstoff in dem von Kalilauge nicht absorbirten Gasgemenge im Rückstande 1 Aequivalent salpetersaures Kali soweit zerlegt werden musste, dass dadurch seine Basis in Freiheit gesetzt wurde und sich mit der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure vereinigen konnte. Im Rückstande befanden sich 27,7 Milligramm kohlensauren Kali's, welchem gerade ein darauf bezogenes Aequivalent Stickstoff im Gasgemenge entsprechen musste.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das Gasgemeng fand sich zusammengesetzt aus:

$$NO_2 = 4,2 \text{ cc.} = 5,8 \text{ Milligramm}$$
$$N = 2,5 \text{ cc.} = 3,1 \text{ „}$$

Jene Quantität Stickoxyd entspricht

$$N = 2,7 \text{ Milligramm}$$

Im Ganzen sind also gefunden

$$N = 2,7 + 3,1 = 5,8 \text{ Milligramm.}$$

Diese würden 28,5 kohlensaurem Kali im Rückstande entsprechen. Aus dem Niederschlage der kohlensauren Kalkerde berechnet sich die Menge desselben zu 27,7. Beide Resultate differiren demnach um 0,8 Milligramm, eine Abweichung, welche wohl innerhalb der Beobachtungsfehler und unvermeidlicher Fehlerquellen liegt.

Da nur Kohlensäure und die genannten Gase entbunden wurden, so konnten das Stickgas und Stickoxydgas nur von einer Zersetzungsweise nach den oben angegebenen Schematen herrühren.

An reinem Stickgase war erhalten worden

$$N = 3,1 \text{ Milligram}$$

und diese müssten durch einen Prozess entbunden sein wie

$$2KO, NO_5 + 5C = 2KOCO_2 + 3CO_2 + 2N,$$

wo jedes Aequivalent freies Stickgas auch 1 Aequivalente in kohlensaures Kali umgesetzten salpetersauren Kali entspricht. Es wurde also auf diese Weise durch die gefundenen 3,1 Milligramm Stickgas auf eine Zersetzung gedeutet von

$$\text{Salpeter} = 3,1 : x = 14 : 101,2$$
$$x = 22,41 \text{ KONO}_5$$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

und an kohlensaurem Kali erhielte man dadurch:

$$3{,}1 : x = 14 : 69{,}2$$
$$x = 15{,}32\ KOCO_2$$

Auf ähnliche Weise mussten die gefundenen 5,8 Milligramm Stickoxyd eine aequivalente Menge Salpeter zerstören und dafür kohlensaures Kali an die Stelle bringen, wobei ein Prozess nach folgendem Schema von Statten gehen musste:

$$\left.\begin{matrix} 2\,KONO_5 \\ 3\,C \end{matrix}\right\} = 2\,KOCO_2 + CO_2 + 2\,NO_2,$$

d. h. auf jedes Aequivalent des entwickelten Stickoxydes wird im Rückstande ein Aequivalent Salpeter zerstört und dafür kohlensaures Kali substituirt. Man hat demnach:

$$5{,}8 : x = 30 : 101{,}2$$
$$x = 19{,}53\ KONO_5$$

und für das an dessen Stelle gesetzte kohlensaure Kali:

$$5{,}8 : x = 30 : 69{,}2$$
$$x = 13{,}28\ KOCO_2$$

Im Ganzen war also durch das erhaltene Gasgemenge von N: NO_2 in dem Gemisch eine Umsetzung von Salpeter in kohlensaures Kali folgendermassen vor sich gegangen:

$$\begin{array}{rl} KONO_5 = & 22{,}41 \\ + & 19{,}53 \\ \hline = & 41{,}94 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{rl} KOCO_2 = & 15{,}32 \\ + & 13{,}28 \\ \hline = & 28{,}60 \end{array}$$

Im kohlensauren Kali des Rückstandes musste sich nun der grösste Theil des zur Bildung desselben verwendeten Kohlenstoffs wiederfinden, jedoch wurde er von beiden gesonderten Prozessen, der Stickoxyd- und Stickgasentwicklung, zu verschiedenen Antheilen verwendet; es sind daher die verbrauchten Kohlenstoffmengen in jedem der Prozesse für

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

sich zu betrachten, um aus der Summe beider dann die Gesammtmenge des durch jene Prozesse übergeführten Kohlenstoffs zu erhalten.

Nach der ersten Formel, der zu Folge 5 Aequivalente Kohle 2 Aequivalente kohlensaures Kali für den Rückstand lieferten, waren an Kohlenstoff verwendet:

$$15{,}32 : x = 2 . 69{,}2 : 30$$

$$C = x = 3{,}32 \text{ Milligramm,}$$

und vom andern Prozesse, bei welchem auf 2 Aequivalente kohlensauren Kali's im Rückstande 3 Aequivalente Kohlenstoff erforderlich sind, erhält man:

$$13{,}28 : x = 2 . 69{,}2 : 18$$

$$C = x = 0{,}178 \text{ Milligramm.}$$

Zu den beiden Prozessen wurden also im Ganzen gebraucht an Kohlenstoff

$$\begin{array}{r} C = 3{,}32 \\ + \ 1{,}78 \\ \hline 5{,}10 \end{array}$$

Von den 9 Milligramm Kohlenstoff im Gemische sind also noch übrig:

$$\begin{array}{r} 9{,}00 \\ - \ 5{,}10 \\ \hline 3{,}90 \end{array}$$

für diese bleiben noch zur Zersetzung an salpetersaurem Kali:

$$\begin{array}{r} 101{,}20 \\ 41{,}94 \\ \hline 59{,}26 \end{array}$$

Nach dem Schema 1 Aeq. $KONO_5$: 1 Aeq. C. erfordert diese Menge zur Bildung von salpetrigsaurem Kali

3,51 Kohle.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Obiger Rest von 3,90 Kohle reicht also vollkommen hin zur vollständigen Ueberführung in salpetrigsaures Kali, denn der Ueberschuss von 0,39 Milligramm darf wohl als Beobachtungsfehler gelten. In solcher Weise musste aber aus dem Salpeter im Rückstande erhalten werden 49,98 salpetrigsaures Kali, welche zu dem schon im Rückstande gefundenen 28,58 kohlensauren Kali gerechnet das Gewicht des ganzen Rückstandes geben und zwar zu:

28,58
49,98
78,56
Gefunden: 77,00

Durch diesen speciellen Versuch über die Entstehungsweise des Stickoxydes ist gleichzeitig bewiesen worden, dass die Entwicklung dieses Gases unter Umständen nicht unbedeutend ist, so dass es in diesem Falle die Bildung von nahezu der Hälfte Kohlensäure im Rückstande bedingte.

In den folgenden Versuchen sind die Umstände ferner berücksichtigt, welche auf die Menge des kohlensauren Kali's in dem nach dem Schema:

$$1\,KONO_5 + 1\,C$$

dargestellten salpetrigsauren Kali's von Einfluss sind.

B.

Waren die Proben zu den bisherigen Angaben möglichst langsam erhitzt und dadurch jede Feuererscheinung zu vermeiden gesucht worden, so wurde dagegen in weiteren Versuchen die Zersetzung durch rasches Erhitzen absichtlich befördert.

Aus den folgenden Resultaten ergibt sich, dass dadurch die Menge des gebildeten kohlensauren Kali's noch bedeutend vermehrt wurde, und

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

da die gasförmigen Produkte dieselben waren, wie in den obigen Versuchen, so folgert daraus auch eine grössere Verunreinigung durch salpetersaures Kali.

In 3 mit raschem Erhitzen des Gemenges angestellten Versuchen ergab sich der Procentgehalt an kohlensaurem Kali

Nro. 1	18,2
Nro. 2	18,0
Nro. 3	17,4

woraus erhellt, dass man zur praktischen Darstellung von salpetrigsaurem Kali nach dieser Methode vor allem eine zu hohe Temperatur während der Operation und namentlich Verpuffung zu vermeiden hat.

C.

In 3 anderen Versuchen wurde die gewogene Menge Kohlenstoff allmählig in kleineren Portionen in den eben fliessenden Salpeter eingetragen, um zu erfahren, ob nicht auf diese Weise ein reineres salpetrigsaures Kali erzeugt werden könnte, dabei von der Beobachtung ausgehend, dass in einem Gemische von $1C : 2(KONO_5)$, wo also nur die Hälfte des Salpeters zu salpetrigsaurem Kali reducirt wird, sich keine Verunreinigung durch kohlensaures Kali vorfindet.

Drei Versuche ergaben folgenden Procentgehalt an kohlensaurem Kali:

Nro. 1	11,5
Nro. 2	13,1
Nro. 3	9,0

Die Verunreinigung durch unzersetzten Salpeter, welche davon herrührt, dass ein Theil des Kohlenstoffs die Salpetersäure noch weiter,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

als zu salpetriger Säure reducirt, lässt sich vermeiden, indem man noch eine grössere Menge Kohle zufügt und es wurde in der That aus einem Gemische von 10 l reinem Salpeter und 7 ausgeglühten Kienruss ein salpetrigsaures Kali erhalten, das nach Zusatz von Salzsäure äusserst schwach auf Blattgold wirkte und daher frei oder nahezu frei von salpetersaurem Kali war. Der geringe Gehalt an kohlensaurem Kali kann in der Lösung des Salzes durch einmaliges Schütteln mit Stickoxyd und Luft leicht auf ein Minimum zurückgeführt werden.

Versuche mit anderen salpetersauren Salzen gaben ein ähnliches Resultat. Salpetersaurer Baryt wurde zum grössten Theil durch ihm im Verhältniss von 1 Aeq. zugemischte Kohle in kohlensauren Baryt und unzersetzten salpetersauren Baryt getheilt.

Salpetersaures Natron eignet sich weniger als salpetersaures Kali nach dieser Methode zur Darstellung salpetrigsaurer Salze, indem hier noch schwieriger eine heftige Detonation zu vermeiden ist, welche abermals mit einer bedeutenden Verunreinigung an kohlensaurem Alkali Hand in Hand geht.

Endlich wurde noch versucht, dem Salpeter eine der Verunreinigung durch kohlensaures Kali entsprechende Menge salpetersaurer Kalkerde zuzufügen, wo dann beim Auflösen der kohlensaure Kalk ungelöst bleiben musste und man so ein Salzgemisch erhielt, dessen Basen nur an salpetrige Säure gebunden sein konnten. Dieser Darstellungsweise chemisch reiner salpetrigsauren Salze steht als wesentliches Hinderniss die schwere Schmelzbarkeit der salpetersauren Erden entgegen. Die Gemische von salpetersaurer Kalkerde und Salpeter sind nämlich nicht leichtflüssig genug für die gehörige Einwirkung des Kohlenstoffs, und eine erhöhte Temperatur bedingt einen zu bedeutenden Gehalt an kohlensauren Salzen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Aus der Beobachtung, dass bei einem grossen Ueberschuss von Salpeter in dem Rückstande nach der Zersetzung mit Kohle keine Verunreinigung durch kohlensaures Kali stattfindet, ergibt sich dennoch der Gewinn einer bequemeren Darstellungsweise der salpetrigsauren Salze, als die bisherigen, indem aus dem zurückbleibenden Gemisch von Salpeter und salpetrigsaurem Kali die beiden Salze nach dem Auflösen durch Krystallisation leicht zu scheiden sind und so reines salpetrigsaures Kali gewonnen werden kann. Da die Lösung des auf diese Weise erhaltenen Salzgemisches nicht wie diess bisher beim Glühen des Salpeters für sich stets der Fall war, freies Kali enthält, so wird durch die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd nur salpetrigsaures Silberoxyd gewonnen, welches zur Darstellung anderer salpetrigsaurer Salze durch doppelte Zerlegung besonders geeignet ist. Die Methode hat noch vor dem einfachen Glühen des Salpeters allein, wozu bekanntlich eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, den wesentlichen Vorzug, dass durch den Zusatz von Kohle die Reduktion des Salpeters bei einer weit niederern Temperatur und rascher vor sich geht, als es beim Glühen desselben für sich der Fall ist und ausserdem nie die Ungewissheit, ob die Operation beendigt sei oder nicht, vorhanden sein kann.

Schlussfolgerungen.

Die Hauptresultate der ausgeführten Arbeit ergeben sich in folgenden Punkten:

1) Die Oxydation des Kohlenstoffs mit Salpeter gemischt geht vollständig und ohne Feuererscheinung vor sich bei einer Temperatur, welche die des schmelzenden Salpeters kaum übersteigt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

2) Der Kohlenstoff oxydirt in diesem Prozesse nur zu Kohlensäure, nie zu Kohlenoxydgas.

3) Die Salpetersäure wird nach Umständen hiebei in Stickgas, Stickoxyd und salpetrige Säure zerlegt.

4) Je nach den Temperaturverhältnissen und den relativen Mengen des Kohlenstoffs und des Salpeters befindet sich das Kali nach dem Zersetzungsprozesse als salpetrigsaures und kohlensaures Kali, begleitet von unzersetztem Salpeter, als Gemeng dieser drei Salze im Rückstande.

5) Diese Prozesse gehen nach folgenden Schematen vor sich:

a) Rückstand salpetrigsaures Kali

1 Aeq. $KONO_5$ + 1 Aeq. C.

$$\left.\begin{matrix} KONO_5 \\ C \end{matrix}\right\} = KONO_3 + CO_2$$

b) *α*. Rückstand kohlensaures Kali, Gasgemenge aus Kohlensäure und Stickgas bestehend

2 Aeq. $KONO_5$ + 5 Aeq. C.

$$\left.\begin{matrix} 2(KONO_5) \\ 5C \end{matrix}\right\} = 2(KOCO_2) + 3CO_2 + 2N.$$

β. Gasgemenge aus Kohlensäure und Stickoxyd bestehend.

2 Aeq. $KONO_5$ + 3 Aeq. C.

$$\left.\begin{matrix} 2(KONO_5) \\ 3C \end{matrix}\right\} = 2(KOCO_2) + CO_2 + 2NO_2$$

der letztere Prozess tritt nur untergeordnet in Begleitung des vorigen und nicht selbstständig auf.

6) Kohlenoxydgas wirkt nicht zersetzend auf schmelzenden Salpeter, oxydirt sich dagegen im status nascens in einem Gemenge aus

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

kleesaurem Kali und Salpeter zu Kohlensäure schon bei einer Temperatur, wobei das kleesaure Kali für sich noch beständig ist.

7) Zur Darstellung chemisch reinen salpetrigsauren Kali's ist es der bisherigen Methode, durch Glühen des Salpeters für sich, vorzuziehen, den schmelzenden Salpeter durch Zusatz von Kohle zu reduciren.

8) Zur Auffindung von geringen Mengen von Kohle durch Bildung von kohlensaurem Kali mittelst Schmelzen mit Salpeter, ist ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden, da sich bei einem Ueberschuss von Salpeter kein kohlensaures, sondern nur salpetrigsaures Kali bildet.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften - Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1855

Band/Volume: 7

Autor(en)/Author(s): Vogel August

Artikel/Article: Ueber die Zersetzungen salpetersaurer Salze durch Kohle. 603-633