

A. Ueber die Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure.

Von

Dr. S. Kappel.

(Vorgetragen am 6. März 1882).

Die Veranlassung zu meinen Untersuchungen über diesen Gegenstand gab die bekannte Thatsache, dass, wenn man Kupfer mit Ammoniak in Berührung bringt, die blaue Lösung schon nach kurzer Zeit Spuren von Salpetersäure enthält. Ich benützte dies alljährlich, um den Schülern zu beweisen, wie leicht Ammoniak im Beisein einer Base und Luft in Salpetersäure übergehe, wodurch es begreiflich wird, dass die Salpeterbildung in der Natur ihre Entstehung dem verwesenden Ammoniak bei Gegenwart starker Basen verdanke.

Das Experiment wurde in einem Kolben gemacht, in welchem Kupferschnitzel mit Ammon übergossen, und welcher verkorkt und bei Seite gestellt wurde. Nach kurzer Zeit konnte Salpetersäure durch Eisenvitriolprobe oder Indigo nachgewiesen werden. Nach längerem Stehen bläute sich die Flüssigkeit immer mehr und die Salpetersäure nahm zu, während der Ammoniakgeruch abnahm.

Nach etwa einem Jahre war der stechende Geruch ganz verschwunden, und die Flüssigkeit enthielt Nitrate und Nitrite. Beim Versetzen derselben mit Schwefelsäure entwichen massenhaft die charakteristischen, gelbbraunen Dämpfe. Der Umstand, dass in einem zugepfropften Kolben alles Ammoniak sich in salpetrige Säure und Salpetersäure verwandelte, liess mich fast vermuthen, dass die Oxydation weniger auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, sondern auf der des Wassers vor sich gehen könnte. Um diese Prozesse näher zu studiren, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, welche im Nachstehenden verzeichnet sind. —

Notizen über das Verhalten von Kupfer gegen Ammoniak und Luft finden sich in der 6. Auflage von Gmelin-Kraut III. p. 652. Dort heisst es bei Kupferoxyd-Ammoniak:

Bei Einwirkung von Ammon auf Kupferoxyd unter Luftzutritt (Malaguti u. Sarzeau, Ann. chem.-phys. Serie [3] 9, 441) oder auf Kupfer bei Gegenwart von Luft und Sauerstoff entsteht stets salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak (Schönbein, Berl. Akad. Ber. 1856, 580. Jahresbericht 1856, 30) und zwar nimmt nach Berthelot und Pean de M. Gilly (Ann. chim-phys. [4] 1, 381; Jahresbericht 1863, 273) das Kupfer genau doppelt so viel Sauerstoff auf, als das Ammoniak. Die letzte Einwirkung findet unter Wärmeentwicklung statt (Peligot, compt. rend. 47, 1034). Sie wird bei Zusatz von einigen Tropfen Salmiaklösung (Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. 76, 344; Jahresbericht 1859, 217) oder Platinchloridlösung (Knop, Chem. Centralblatt 1859, 463) erheblich befördert.

Und weiter unter salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak heisst es:

Bildet sich beim Einwirken von Luft auf eine Lösung von Kupferoxydul oder kohlensaures Kupferoxyd in Ammoniak, oder auf Kupferoxyd, welches mit Ammoniak übergossen ist und sich erst bei Luftzutritt auflöst (Schönbein, Journal für praktische Chem. 82, 231; 54, 208. Jahresbericht 1861, 167). —

1) In einer geräumigen Entwicklungsflasche wurde eine grössere Quantität Kupferschnitzel mit Ammon übergossen und das Ganze auf dem Sandbade etwa 14 Tage gelinde erwärmt. Die Entwicklungsflasche stand in Verbindung mit Trockenapparaten, welche Schwefelsäure und Chlorcalcium enthielten und an welche sich eine Kugelröhre mit etwas Kupferoxyd anreihete. Um die Oxydation in der Entwicklungsflasche zu beschleunigen, leitete man mittelst eines Aspirators Luft durch den ganzen Apparat, während dessen das Kupferoxyd in der Kugelröhre erhitzt wurde. Wenn bei diesem Prozesse eine Wasserzersetzung stattgefunden hätte, so würde der Wasserstoff das Kupferoxyd reducirt haben. Verschiedene Proben dieser ammoniakalischen Lösung, welche zu verschiedenen Zeiten entnommen wurden, reagirten deutlich auf Salpetersäure (als Reagens wurden Eisenvitriol und Indigo benützt). —

Ebenso konnten durch Jodkalium, Stärke und Essigsäure erhebliche Mengen von salpetriger Säure nachgewiesen werden, und zwar erwiesen sich die Reactionen um so schärfer, je länger das Erhitzen fortgesetzt wurde. —

Proben einer ammoniakalischen Lösung, welche gleichzeitig

in der Kälte stand, zeigte ebenfalls deutliche, aber schwächere Reactionen auf salpetrige Säure und Salpetersäure. Eine Reduction des Kupferoxyds in der Kugelhöhle fand nicht statt. Auch durch Auffangen der getrockneten Gase über Quecksilber im Eudiometer und Durchschlagenlassen elektrischer Funken konnte kein Wasserstoff nachgewiesen werden.

II) Ein Kolben wurde, indem man Kohlensäure durch denselben leitete, möglichst luftleer gemacht, Kupferschnittel und Ammoniak in denselben gebracht und sofort zugeschmolzen. Nach kurzer Zeit entstand eine Bläuung, welche sechs Stunden an Intensität zunahm. Nach dieser Zeit verschwand die blaue Farbe. Beim Oeffnen bläute sich die Flüssigkeit und reagierte auf Salpetersäure.

III) In ähnlicher Weise wurde eine Röhre erst luftleer gemacht, dann Kupfer und Ammoniak in dieselbe gebracht, zugeschmolzen und mehrere Tage im Wasserbade bei einer Temperatur von 60—70° C. erwärmt. Es traten dieselben Erscheinungen wie in II auf und nach dem Oeffnen der Röhre konnte in der Flüssigkeit Salpetersäure nachgewiesen werden. Die Reaction war schärfer als in II.

IV) Ein weiterer Versuch wurde im Kohlensäureströme gemacht. Hierbei bediente man sich eines Cylinderglases, welches mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen war. Durch die Oeffnung führte eine Röhre bis fast auf den Boden, durch die andere eine kurze, die nur etwas in den Cylinder hineinragte. Es wurde eine Zeitlang Kohlensäure durch den Cylinder geleitet, inzwischen Kupfer im Wasserstoffströme reducirt und noch heiss in denselben gebracht. Darauf goss man durch die kurze Röhre eine siedende Ammoniaklösung, welche frei von salpetriger Säure war, hinein, während man mit dem Einleiten von Kohlensäure fortfuhr. Die charakteristische Bläuung trat ein und nahm an Intensität zu.

Ein Probe dieser blauen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, behufs Prüfung auf Salpetersäure versetzt, verursachte das Entstehen von Kupferoxydul. Eine andere Probe wurde im Sandbade verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und filtrirt. Während des Filtrirens setzte sich im Filtrate ein Niederschlag ab. Die Natur dieses gebildeten Niederschlages ergab sich, nachdem eine weitere abgedampfte Probe mit Alkohol extrahirt wurde. Der Alkohol nahm successive unter röthlicher

Färbung ein Salz auf. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung konnten salpetrige Säure in bekannter Weise, und Salpetersäure durch Brucin nachgewiesen werden. Der Rückstand mit Wasser behandelt und filtrirt lieferte ein himmelblaues Filtrat. In demselben konnten salpetrige Säure und Salpetersäure dadurch nachgewiesen werden, dass man zuerst dasselbe so lange mit chemisch reinem Aetzkali kochte, bis alles Ammon ausgetrieben war, dann eindampfte und das Filtrat in bekannter Weise prüfte.

V) Destillirtes Wasser wurde ausgekocht und, nachdem es weder auf Ammon, noch auf salpetrige Säure reagirte, in einen Kolben gebracht, der mit einem Rückflusskühler verbunden war und weiter erhitzt. In den Kolben brachte man nun das inzwischen im Wasserstoffstrome reducirte Kupfer und darauf ausgekochtes Ammon, welches frei von salpetriger Säure befunden wurde. Man erhitzte gegen $2\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade, filtrirte heiss in einen Kolben und verkorkte denselben. Der Inhalt desselben reagirte auf salpetrige Säure. Man saturirte das Ganze mit chemisch reinem Aetzkali, erhitzte zum Sieden und filtrirte den entstandenen Niederschlag ab. Letzterer löste sich in Salzsäure und gab mit Ferrocyankalium die bekannte Reaction auf Kupfer. Im Filtrate konnten salpetrige Säure in üblicher Weise und Salpetersäure mit Brucin nachgewiesen werden.

Dieser Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass man in einem kleinen Kolben erst destillirtes Wasser erhitzte, dann ausgekochtes Ammon hinzufügte und das Ganze der Siedhitze aussetzte. Später, nachdem der mit dem Rückflusskühler verbundene Kolben luftleer gemacht wurde, brachte man das reducirte, noch heisse Kupfer hinzu und erhitzte den Kolben im Wasserbade bei einer Temperatur von $80-90^{\circ}$ C., 2-3 Stunden lang. — Die Bläuung der Flüssigkeit nahm allmählig zu. Man filtrirte heiss, versetzte mit Aetzbaryt, erhitzte zum Sieden und filtrirte das abgeschiedene Kupferoxyd ab. Im Filtrate liessen sich mittelst Jodkaliumstärke und Essigsäure, unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure namhafte Mengen von salpetriger Säure nachweisen. Nachdem aus einer Probe der Flüssigkeit die salpetrige Säure durch Erhitzen mit Essigsäure ausgetrieben wurde, konnte mittelst verdünnter Indigolösung auch Salpetersäure nachgewiesen werden. Schliesslich wiederholte man diesen Versuch noch in der Weise, dass man in den bezeichneten Kolben erst

siedende Ammoniakflüssigkeit brachte, im Wasserbade bei 100° C. längere Zeit erhitzte, darauf das reducirte Kupfer hinzufügte und den Kolben bei dieser Temperatur unterhielt. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden wurde ein schwachblauer Schimmer wahrgenommen, worauf eine blaue, an Intensität zunehmende Farbe zum Vorschein kam. Nach sechsständigem Erhitzen wurde heiss filtrirt und das Filtrat sofort geprüft. Auf dem Filter blieb ein grünliches Salz zurück, welches in verdünnter Schwefelsäure sich löste und auf Salpetersäure und salpetrige Säure deutlich reagirte. Im Filtrate konnte mittelst Jodkaliumstärke, Essigsäure und Schwefelsäure salpetrige Säure nachgewiesen werden. Die Gegenwart der Salpetersäure konnte einerseits durch Brucin, andererseits nach dem Austreiben der salpetrigen Säure durch Indigo constatirt werden.

Bei diesem Versuche waren die Reactionen auf beide Säuren am schärfsten.

Es wurde ferner untersucht, ob auch andere Metalle, zumal solche, deren Oxyde theilweise oder ganz in Ammoniakflüssigkeit löslich sind, in Berührung mit letzteren und bei Zutritt von Luft ähnliche Bildungen hervorrufen. Zu diesem Behufe übergoss man chem. reines Zink in einem Kolben mit Ammon, ebenso Eisenfeilspähne (*ferrum limatum*) in einem zweiten Kolben und liess von Zeit zu Zeit durch Oeffnen der Korke Luft hinzutreten. In beiden Fällen konnte salpetrige Säure in üblicher Weise nachgewiesen werden, und zwar um so mehr, je länger die Metalle mit der Flüssigkeit in Berührung waren. Auch beim Versetzen von Zinksulfat mit so viel Ammon, dass der anfangs gebildete Niederschlag sich löste, bildeten sich N₂O.

VI) Um bei gänzlichem Abschlusse der Luft die Vorgänge zu beobachten, wurde im Wasserstoffgasstrom gearbeitet. Hierzu verwendete man dieselbe Vorrichtung, deren man sich beim Arbeiten im Kohlensäurestrom bediente.

Man leitete mittelst Kämmerer's Wasserstoffapparat das getrocknete Gas, welches zuerst durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure gestrichen, durch bezeichnete Vorrichtung, bis alle Luft aus derselben verdrängt war, brachte das reducirte Kupfer in dieselbe, goss das zum Sieden erhitzte Ammoniak hinzu und liess den Wasserstoffstrom ununterbrochen durch das Ganze streichen.

In angegebener Weise und unter denselben Cautelen wurden

7 Versuche angestellt. Das Hindurchleiten des Wasserstoffes dauerte 6 - 8 Stunden. Es trat keine Bläuung ein. Man unterbrach jedes Mal nach bezeichneter Frist, brachte einen Theil der ammoniakalischen Flüssigkeit in chemisch reine und verdünnte Schwefelsäure (oder auch in Essigsäure), fügte sofort Jodkaliumlösung und Stärke hinzu. Mehrere Versuche sprachen für die Bildung der salpetrigen Säure, denn es traten deutliche Bläuungen ein; andere lieferten negative Resultate.

VII) Nachdem mit Evidenz erwiesen war, dass ausser dem Kupfer auch Eisen und Zink in Berührung mit Ammon die Bildung der Nitrite verursachen, wurde eine approximative, quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure (und Salpetersäure) in den drei Fällen vorgenommen. Man behandelte gleiche Mengen der bezeichneten drei Metalle (7 Gramm) mit der gleichen Menge Ammoniak (75 ccm) in drei Kolben. Diese liess man circa zwölf Tage halb offen stehen, schüttelte bisweilen und filtrirte schliesslich die ammoniakalischen Flüssigkeiten der drei Kolben ab. Es wurde nun zuerst in drei Proben die salpetrige Säure mittelst Jodkaliumstärke und Säure auf colorimetrischem Wege bestimmt. In drei andern Proben bestimmte man mittelst Indigo die Säuren. Schliesslich wurde ein zweiter Versuch mit den verschiedenen Metallen in drei Kolben gemacht. Die Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure wurde in diesem Falle durch Ueberführung der Säuren mittelst Natriumamalgam in Ammoniak vorgenommen. Es erwies sich in allen Bestimmungen, dass Kupfer, Zink und Eisen im abnehmenden Grade Oxydationen des Ammoniaks hervorriefen, d. h. das Kupfer wirkte am stärksten, das Zink schwächer, das Eisen am schwächsten.

Aus diesen mannigfachen Versuchen liessen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Der Uebergang des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupfer und Hinzutreten von Luft resp. Sauerstoff in Salpetersäure und salpetrige Säure findet auch in der Kälte statt, wird aber in der Wärme sehr beschleunigt, so zwar, dass nach langer Einwirkung in beiden Fällen alles Ammoniak oxydirt wird.

2) Eine solche Beschleunigung der Oxydation wird auch in der Kälte erzielt, wenn im Kohlensäurestrom gearbeitet wird, weil dabei Carbonate gebildet werden. (Uebereinstimmend mit den Beobachtungen Schönbein's über die Bildung des salpetrig-sauren Kupferoxyd-Ammoniaks).

3) Bei gänzlichem Abschlusse der Luft lässt sich die Oxydation des Ammons in Berührung mit Kupfer nicht mit Bestimmtheit nachweisen.

4) Ausser dem Kupfer vermögen auch Zink und Eisen in Berührung mit Ammoniak und bei Zutritt der Luft die Bildung von Nitriten zu bewirken; doch ist ihre Wirkung schwächer als die des Kupfers. Dies lässt sich dadurch erklären, dass vielleicht der im status nascens auftretende Wasserstoff theilweise reducierend auf die gebildete Salpetersäure und salpetrige Säure einwirkt. Bei der Oxydation des Ammons in Berührung mit Zink ist die Bildung eines Doppelnitrits denkbar, analog dem salpetrigsauren Kupferoxyd-Ammoniak.

5) Lässt sich vermuthen, dass ausser den drei bezeichneten Metallen auch noch andere Metalle die Fähigkeit besitzen, in Berührung mit Ammoniak und Luft Nitrite zu bilden.

B. Ueber die Bildung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd.

Von

Dr. S. Kappel.

(Vorgetragen am 6. März 1882).

Nachdem der Beweis geliefert wurde, dass mehrere Metalle in Berührung mit Ammoniak und Luft die Bildung von Nitriten bewirken, untersuchte ich, ob die Alkalien in Berührung mit Kupfer und Luft ähnliche Bildungen veranlassen, indem hierbei der Stickstoff der atmosphärischen Luft sich zu salpetriger Säure oxydire. Es wurden zu diesem Behufe Kupferschnitzel mit mässig starker, chemisch reiner Kalilauge in eine Flasche gebracht und durch diese einige Tage hindurch mittelst eines Aspirators Luft, welche zuvor Salzsäure und Kalilauge passirte, hindurchgeleitet. Die beiden Flüssigkeiten hatten die Aufgabe, salpetrige Säure und Ammoniak der Luft zu absorbiren. Eine Probe dieser alkalischen Flüssigkeit gab mit Jodkaliumstärke und Essigsäure die charakteristische Bläuung. Auf Salpetersäure reagirte die Lösung nicht.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1881-1884

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Kappel S.

Artikel/Article: [Ueber die Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker im Magen des Menschen. 43-49](#)