

meiner Versuche in einem Kochen bestand, so kann von ungenügend hoher Temperatur nicht die Rede sein; auch hatte ich die von M. u. M. vorgeschriebene Zeit, nämlich zwei Stunden lang, gekocht.

Um nun auch den Einwand abzuschneiden, dass man vielleicht bei längerem Kochen doch die salpetrige Säure austreiben könnte, habe ich Herrn Zaloziecki veranlasst, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Reine concentrirte Schwefelsäure wurde mit so viel Natriumnitrit versetzt, dass dies in 100 cc einer Menge von 0,406 N₂O₃ entsprach. Es wurde nun 6 Stunden lang mit eingelegter Platinspirale gekocht, wobei etwa die Hälfte der Säure fortging, der Rückstand mit reiner Säure wieder auf 100 cc gebracht und wieder mit Chamäleon titriert, wobei nun 0,385 g N₂O₃ gefunden wurden, entsprechend einem Verluste von 5,2 Proc. des Gesamtgehaltes an N₂O₃. Bei einem zweiten Versuche wurde dieselbe nitrose Säure ebenfalls 6 Stunden, aber mit eingelagerten Glascapillaren gekocht und wie oben behandelt; im Rückstand war dann noch 0,3706 g N₂O₃, also 8,7 Proc. Verlust an N₂O₃. Berücksichtigt man nun, dass dieser Verlust grossentheils durch rein mechanisches Herausspritzen von Säure entstand (weshalb es auch beim zweiten Versuche stärker als beim ersten war, weil die Glascapillaren das Stossen beim Kochen nicht so gut wie die Platinspiralen verhinderten), so findet man, dass selbst bei sechsständigem, vollstem Kochen (Meldola und Moritz schreiben nur 2 Stunden vor) von einer „Austreibung der salpetrigen Säure“ überhaupt gar nicht die Rede ist, dass sich vielmehr die Nitrosylschwefelsäure beim längeren Kochen der Säure nur immer mehr concentrirt! Die Vorschrift von Meldola und Moritz zur Reinigung der Schwefelsäure für die Kjeldahl'sche Methode ist also nach wie vor als vollkommen falsch hinzustellen; sie kann nur durch einen merkwürdigen Zufall unschädlich sein, wenn nämlich die zugesetzte Menge Natriumnitrit der in der Säure vorhandenen Menge von Ammoniaksalz genau entspricht; ein Überschuss von salpetriger Säure ist nicht durch beliebiges langes Kochen zu entfernen, sondern wird sich dadurch nur immer mehr concentriren, und die Chemiker müssen also vor Befolgung jener angeblichen Reinvigungs vorschrift dringend genannt werden.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff.

Von

Dr. G. Kassner in Breslau.

Nachdem ich früher gezeigt hatte (Chemzg. 1889 No. 79 und 81), dass das Ferricyankalium die Eigenschaft besitzt, bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali eine Lösung von Wasserstoffsperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff zu zerlegen, lag es nahe, das Verhalten jenes Salzes auch zu der Stammsubstanz des Wasserstoffsperoxydes zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke brachte ich zunächst pulverförmiges, etwa 80 proc. Baryumsperoxyd mit einigen Krystallen rothen Blutlaugensalzes und etwas Wasser zusammen. Ich war nun nicht wenig erstaunt, als diese Mischung ohne weitere Erwärmung und ohne Zusatz von Alkali stark aufzubrausen begann und ein Gas entwickelte, welches sich ebenfalls als reiner Sauerstoff erwies. In dem Grade, als sich das Baryumsperoxyd zersetze, verschwand hierbei die goldgelbe Farbe des mittlerweile zur Lösung gekommenen Ferricyankaliums, bis die Mischung endlich fast farblos wurde. Hatte ich nun viel Wasser genommen, so trat völlige Lösung ein und nur die geringen Unreinigkeiten des Baryumsperoxyds blieben auf dem Boden des Gefäßes zurück oder auch ein Überschuss des letzteren, falls nicht genau die äquivalente Menge zugesetzt worden war. Anfangs glaubte ich, dass die Zersetzung zwischen rothem Blutlaugensalz und Baryumsperoxyd nur bei Gegenwart von viel Wasser quantitativ verläuft und dass die ganze Menge des entstandenen Nebenproductes in Lösung gehen müsse. Dies ist aber, wie ich alsbald fand, durchaus nicht der Fall. Es entwickelt sich also auch mit wenig Wasser die ganze Menge des disponiblen Sauerstoffs.

Wie ich schon jetzt hervorheben will, ist dies ein Umstand von grosser Wichtigkeit, welcher für die Verwendbarkeit dieser neuen Reaction zur Darstellung von Sauerstoff die weiteste Aussicht eröffnet.

Dass bei dem Zusammenbringen von Baryumsperoxyd mit Ferricyankalium die Farbe des letzteren unter Entwicklung von Sauerstoffgas völlig verschwindet, deutet darauf hin, dass das Ferricyansalz zu Ferrocyanalsalz reducirt wird. Indessen besitzt das Ferricyankalium keine Spur von Sauerstoff und seine Formel unterscheidet sich von der ihm im Eisen- und Cyan gehalt äquiva-

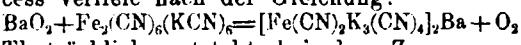
valenten des Ferrocyanalkaliums lediglich durch ein Minus von 2 At. Kalium.

Wenn man nach meinem früheren Vorschlage Sauerstoff aus Wasserstoffsperoxyd und Ferricyankalium bei Gegenwart von Kaliumhydrat entwickelt, so kann der chemische Prozess nur so verlaufen, dass das Moleöl des Ätzkalis unter Abspaltung von Sauerstoff, Wasser und Metall zersetzt wird und letzteres in die Formel des Ferricyankaliums unter Rückbildung desselben zu Ferrocyanalkalium eintritt. In dem vorliegenden Falle ist aber die Gegenwart von freiem Ätzkali ganz ausgeschlossen. Nichtsdestoweniger tritt eine Entfärbung des Ferricyankaliums, d. h. eine Bildung von Ferrocyanalsalz ein, was übrigens auch durch die bekannte Reaction auf Eisenoxydsalz nachgewiesen werden kann. Gleichzeitig beobachtet man eine völlige Lösung des Baryumsperoxyds.

Aus beiden Erscheinungen lässt sich daher folgern, dass die Reaction zwischen Ferricyankalium und Baryumsperoxyd nur in der Weise stattfinden kann, dass der Sauerstoff nur aus dem Baryumsperoxyd stammt und dass das hierdurch freigewordene Atom Baryum in die Formel des Ferricyankaliums eintritt, um dadurch die Bildung eines Doppelsalzes von Ferrocyanalkalium-baryum zu veranlassen. Dieses würde die

Formel $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{Ba}(\text{CN})_4$ oder besser

$[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3]_2 \text{Ba}$ haben müssen, und der Prozess verliefe nach der Gleichung:



Thatsächlich entsteht bei dem Zusammenbringen von Baryumsperoxyd und Ferricyankalium mit wenig Wasser ein deutlich krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop hübsch ausgebildete Krystalle zeigt, die doppeltbrechend sind. Löst man den Niederschlag durch Kochen mit viel Wasser auf, so krystallisiert die Verbindung in grösseren, fast farblosen Krystallen, deren reine Lösung neutral reagiert und mit verdünnter Schwefelsäure, sowie den Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten der Alkalien farblose Niederschläge gibt, sich also wie die Lösung eines Barytsalzes verhält. Aus der Mutterlauge krystallisiert indessen ein viel gelberes Salz, welches nach qualitativer Reaction weniger Baryum zu enthalten scheint; doch ist auch letzteres noch in beträchtlicher Menge darin enthalten. Eine zu vorläufiger Orientirung ausgeführte Bestimmung des zuerst krystallisirenden, heller gefärbten Salzes ergab 10,8 Proc. Krystallwasser und 49,6 Proc. Ferrocyan $\text{Fe}(\text{CN})_6$, während sich für die Formel $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot [\text{Ba}(\text{CN})_2]_2$, 54,53 Proc. Ferrocyan berechnet. Das Salz kann daher nahezu

als Ferrocyanbaryt betrachtet werden. Es scheint daher, als wenn durch Kochen des Reactionsproductes mit viel Wasser und allmählicher Krystallisation eine Bildung und Trennung von reinem Ferrocyanbaryum und Ferrocyanalkalium erreicht werden kann.

Dies ist aber nur bei Gegenwart einer reichlichen Menge Wasser möglich. In unserem Falle ist es viel wichtiger, dass bei Anwendung von nur wenig Wasser nahezu die ganze Menge von Ferrocyan, Baryum und Kalium in Gestalt einer schwer löslichen Doppelverbindung verbleibt. Dass dies ein wesentlicher Umstand ist, leuchtet sofort ein, wenn man erwägt, dass dadurch ein Mittel gegeben ist, den gesammten Materialwerth der den Sauerstoff liefernden Stoffe zu erhalten, ohne dass man erst nothwendig hat, eine Concentration des Reactionsproductes durch Eindampfen o. dgl. vorzunehmen. Die von mir vorgeschlagene Combination beider Körper, des Baryumsperoxyds und Ferricyankaliums, bietet daher die Möglichkeit, ohne Umstände und ohne nennenswerthe Apparate überall, wo es sein mag, Sauerstoff im Kleinen wie im Grossen entwickeln zu können.

In Laboratorien und Hörsälen würde ein einfacher Kolben genügen, auf dessen Boden man die trockene Mischung beider Stoffe schüttet, welche nach Eingießen von nur wenig Wasser sofort und in reichlicher Menge Sauerstoff entwickelt.

Verbrennt man in dem Sauerstoff einen Holzspahn oder Schwefel, so ist bei dieser Art der Darstellung auch noch insofern ein Vortheil, als das Reactionsgemisch infolge einer stets vorhandenen Beimengung von Barythydrat alkalisch reagirt und noch reichlich Kohlensäure und Schwefigsäure zu binden, den Sauerstoff also in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume möglichst lange rein und wirksam zu erhalten vermag.

Will man das Gas in einem Gasometer auffangen, so nimmt man einen nicht zu grossen Kolben, füllt denselben etwa halbvoll mit der Mischung und giesst bis zu $\frac{3}{4}$ seines Inhaltes Wasser hinzu. Der Kolben wird jetzt rasch mit einem gut eingepassten, durchbohrten Kork verschlossen und dann mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt.

Die Entwicklung des Gases geht sehr rasch vor sich; will man sie langsamer verlaufen lassen, so empfiehlt es sich, die beiden auf einander reagirenden Stoffe nicht zusammen gemischt, sondern getrennt anzuwenden und allmählich mit einander in Berührung zu bringen.

Man erhält aus 6,58 g Ferricyankalium und 2,25 g 75 proc. Baryumsperoxyd nach

der Theorie 0,32 g Sauerstoff; ich bekam 240 cc von 15°, was mit der Rechnung ziemlich stimmt, nach welcher (unter Vernachlässigung des Barometers und der Tension der Wasserdämpfe) 236 cc erhalten werden sollten. Auch die Kosten des auf die vorgeschlagene Weise gewonnenen Gases sind nur gering, sofern man die bei seiner Darstellung erhaltenen Rückstände nicht wegwirft, sondern behufs Aufarbeitung zurückstellt. Man muss sich hierbei erinnern, dass der Materialwerth des Sauerstoff entbindenden Gemisches nahezu erhalten bleibt, indem dieses mehr der Träger des Gases ist und nach seiner Ausnützung von Neuem imprägnirt werden kann. Dass sich dies ohne erhebliche Kosten bewerkstelligen lässt, ist durch die geringe Löslichkeit des Reactionsproductes (des Ferrocyanalkalumbaryums) wesentlich mit bedingt, welche wir oben als einen sehr wichtigen Umstand hervorgehoben haben. Man kann also den Materialwerth des Ferricyankaliums ganz eliminiren und annehmen, dass die Kosten der Aufarbeitung für 100 k des Salzes etwa 30 Mark betragen werden, während der Werth des verbrauchten, etwa 80 proc. Baryumsperoxyds mit 140 Mark für 100 k in Rechnung zu ziehen ist.

Da nun nach der Gleichung:

$$6,58 : 0,16 = 100 : x$$

von 100 g Ferricyankalium immer 2,416 g Sauerstoff entwickelt werden, so liefern 100 k des Salzes 2416 g oder 1689 l Sauerstoff von 0° und 760 mm. Auf 100 k Ferricyankalium kommen nach dem Ansatz

$$6,58 : 1,69 = 100 : x$$

rund 25,6 k 100 proc. oder 32 k 80 proc. Baryumsperoxyd. Diese Menge liefert ebenfalls 1689 l Sauerstoff. Die Kosten dieser $2 \times 1689 = 3378$ l betragen demnach aus den

100 k Ferricyankalium	= 30 M.
aus den 32 k 80 proc. Baryumsperoxyd	<u>= 44,80 M.</u>
	74,80 M.

Mithin kommt nach dieser Berechnung das Liter Sauerstoff auf 2,2 Pfennige zu stehen. Wie man sieht, ist bei dieser Zusammensetzung der Werth des in den Rückständen enthaltenen und wieder zu gewinnenden Baryts gar nicht mit berücksichtigt, wodurch sich das Ergebniss noch günstiger stellen würde. Es sei hiermit darauf hingewiesen, dass die chemische Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt den Verkauf der Sauerstoff liefernden Mischung von Baryumsperoxyd und Ferricyankalium übernommen hat und ebenso bereit ist, die Rückstände, welche bei der Darstellung von Sauerstoff nach meiner Methode gewonnen werden, wieder zurückzukaufen.

Für den Fall, dass man nicht an eine Aufbewahrung und Wiederverkauf des so leicht zu sammelnden Nebenproductes denkt, stellt sich das Sauerstoffgas wesentlich theurer. Es dürfte dann der Preis für 1/8 bis 10 Pfennige betragen.

Vergleicht man nun das eben beschriebene Verfahren hinsichtlich der Kosten mit einigen anderen, welche am meisten im Gebrauch sind, so unterliegt es keinem Zweifel, dass alle die Verfahren der Sauerstoffdarstellung, welche mit Wasserstoffperoxyd arbeiten, viel theurer sind.

Einzig und allein ist es die Darstellung des Gases aus chlorsaurem Kali, welche der Theorie nach eine viel vortheilhaftere Ausbeute liefert. Können doch aus 100 k Kaliumchlorat zum Preise von etwa 140 Mark gegen 27406 l Sauerstoff dargestellt werden, so dass sich der Preis des Liters auf 0,6 Pfennige stellen würde. Es ist aber nicht zu vergessen, dass man behufs Verwendung dieses Salzes dasselbe mit Braunstein mischen und die Mischung längere Zeit erhitzen muss und dass schliesslich die hierbei benutzten Gefässe aus Glas oder Metall sehr häufig zu ergänzen sind, so dass unter Eiurechnung dieser Mehrausgaben auch hier das Liter Sauerstoff gegen 2 Pfennige kosten dürfte.

Zudem kommt, dass das aus chlorsaurem Kali oder aus sauren Flüssigkeiten bereitete Gas (z. B. das nach Volhard's Methode aus Chlorkalk, Salzsäure und Wasserstoffperoxyd dargestellte) stets mit anderen Gasen, wie Chlor, Kohlensäure verunreinigt ist, während das von mir in einer kalten und alkalischen Flüssigkeit gewonnene gradezu als chemisch rein betrachtet werden muss.

Erwägt man nun noch, dass die leichte Handhabung des Verfahrens es auch dem an chemischen Arbeiten gänzlich Ungeübten gestattet, rasch und sicher jede beliebige Menge Sauerstoff zu entwickeln, so wird man zu der Überzeugung kommen, dass die Bereitung dieses Gases jetzt eine der leichtesten und gefahrlosesten Operationen geworden ist. Es empfiehlt sich daher mein Verfahren, zumal für Demonstrationszwecke in Schulen und Laboratorien, in denen es alle Ansprüche auf Bequemlichkeit, Gefahrlosigkeit und Billigkeit erfüllen dürfte, letzteres dann, wenn man die aus ihm erhaltenen Rückstände von Ferrocyanalsalz nicht wegwirft, sondern behufs gelegentlicher Umwandlung in Ferricyansalz aufhebt und an die Fabrik zurückverkauft.