

PŮVODNÉ OZNÁMENIA

PODMIENKY ABSORPCIE KYSLÍKA NA ALKALICKÉ KOVY V PROSTREDÍ KVAPALNÉHO AMONIAKU ZA NORMÁLNEHO TLAKU

FRANTIŠEK ONUŠKA

Chemko, n. p., Centrálné závodné laboratórium v Strážskom

V práci sa opisuje úprava spôsobu prípravy hyperoxydov alkalických kovov, sodíka a draslíka, absorpciou kyslíka v roztokoch alkalických kovov v kvapalnom amoniaku po predbežnom nasýtení kyslíkom. Kvalitatívne sa sleduje aj vplyv vody (stopovej vlhkosti) v kvapalnom amoniaku na produkt vzniknutý prvotnou oxydáciou.

Záujem v priemysle o látku obsahujúcu značné množstvo kyslíka, ktorý sa dá jednoducho uvoľniť a tak použiť ako tuhá náplň pre kyslíkové prístroje v baniach alebo ako okysličovadlo pri horení palív v priestoroch, v ktorých sa prejavuje trvalý nedostatok kyslíka, vyžaduje si sledovať schodnosť cesty výroby hyperoxydov za normálneho tlaku, resp. tlaku mierne zvýšeného. Touto cestou za podobných reakčných podmienok vyrobil hyperoxyd sodíka NaO_2 W. H. Schechter [1].

Zdá sa však, že doposiaľ najekonomickejšou cestou je vysokotlaková, vysokoteplotná absorpcia kyslíka na peroxid sodíka, ktorá poskytuje veľmi čistý produkt, avšak jej výroba je chránená patentom [2].

Experimentálna časť

Chemikálie

Použil sa technický kovový sodík a draslík, ktorý sa pred pokusom orezal, a tým sa pozbavil zoxydovanej vrstvy. Takto pripravený sa vložil do exsikátora s P_2O_5 alebo priamo na lodičku, ktorá sa zasunula do nádoby obsahujúcej kvapalný amoniak, čiastočne nasýtený tak, že lodička sa neponorila do amoniaku.

Kvapalný amoniak, obsahujúci do 1 % vlhkosti, odobral sa priamo z cisterny pre kvapalný amoniak.

Technický kyslík sa používal priamo z bomby cez trubičky s CaCl_2 a $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

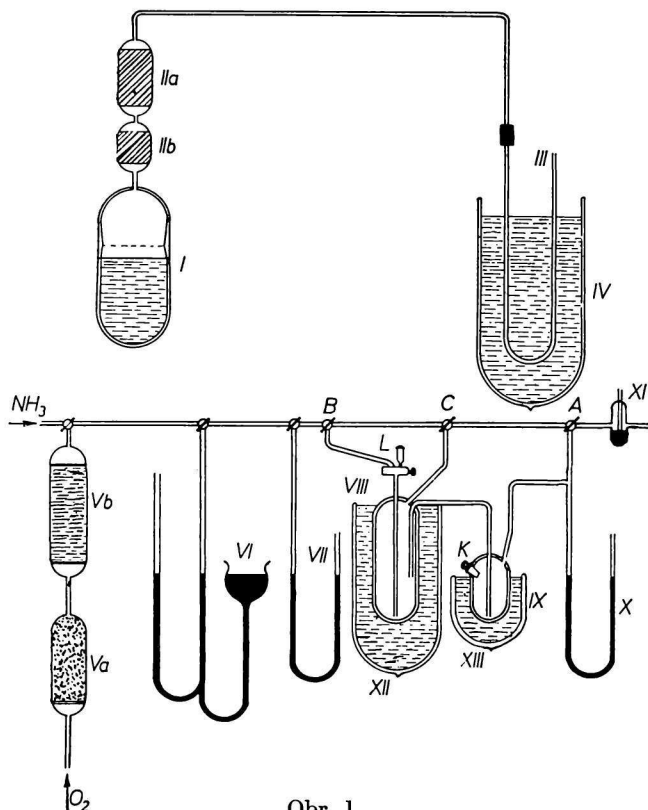
Suchý ľad — tuhý kysličník uhličitý — používal sa na prípravu chladiacej zmesi CCl_4 — CHCl_3 (1 : 1). Touto zmesou možno dosiahnuť teplotu až -81°C . Teplota pri oxydácii nebola nikdy vyššia ako $-77,5^\circ\text{C}$.

Aparatúra (obr. 1) sa skladá z dvoch častí:

Destilácia kvapalného amoniaku

Pretože kvapalný amoniak obsahuje značné množstvo vody (do 1 % obj.), pozbavil sa vlhkosti predestilovaním. Asi 350 ml nádobka (I) so zábrusovou zátkou naplní sa do 3/4 objemu kvapalným amoniakom. V priebehu pokusu zahrievame nádobku s amoniakom napr. butanolovým kúpeľom. Pary amoniaku prechádzajú vyžiháňm silikagélom v trubičke (IIa) a ďalšou trubičkou s CaCl_2 (IIb), kde sa odstraňuje zvyšky vody. Pary amoniaku sa vedú do U-trubice (III), ktorá je v Dewarovej nádobe (IV) ponorená

do metanolu s tuhým kysličníkom uhličitým, kde sa pary amoniaku skondenzujú. Takto predestilovaný kvapalný amoniak obsahuje max. 0,05 % H_2O .



Obr. 1.

Vlastná aparátúra

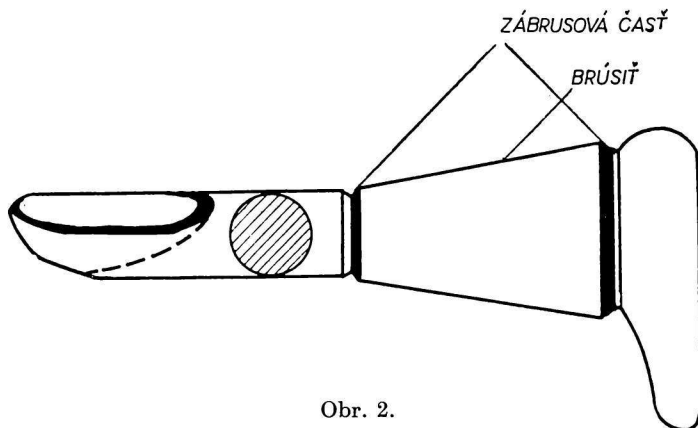
Vlastná aparátúra je použiteľná pre teploty, pri ktorých tlak pár rozpúšťadla má nízke hodnoty, čo dosiahneme znížením teploty chladiaceho kúpeľa na teplotu tuhnutia kvapalného amoniaku.

V sklenej trubičke (*Va, b*) je CaCl_2 a $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, cez ktoré sa vháňa kyslík z bomby. Prietokové množstvo kyslíka sa sleduje na kalibrovanom prietokomere a vedie sa do plynovej byrety (*VI*), z ktorej sa uskutočňuje nasýtenie dávkovaním kyslíka do kvapalného amoniaku. Kvapalný amoniak je v nádobkách *VIII* aj *IX*. Nádobka *IX* má zábrus s lodičkou (obr. 2), do ktorej sa vloží alkalický kov. Otočením zábrusu sa alkalický kov z lodičky vysype do kvapalného amoniaku. Rozpúšťaním alkalického kovu v amoniaku vznikne modrý roztok v nádobke *IX*, ktorý sa rýchlo pretlačí do nádobky *VIII*, kde sa oxydácia uskutoční až na hyperoxyd alkalického kovu. Stály tlak v reakčnom systéme sa kontroluje manostatmi *VII* a *X*.

Pracovný postup

V nádobke *IX* sa skondenzovalo 90 ml kvapalného amoniaku odparením z U-trubice *III* na jednom konci uzavretej zátkou. Druhý koniec sa zapojil na aparátúru v mieste

naznačenom na obrázku. Nádobka *IX* sa chladila kúpeľom metanol — tuhý kysličník uhličitý. V nádobke *VIII* chladenej kúpeľom $\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ sa skondenzovalo 40 ml kvapalného amoniaku a v nej sa vykonala vlastná oxydácia. Teplota v nádobke *VIII* počas celého pokusu sa regulovala pridávaním tuhého kysličníka uhličitého na -76°C až $-77,5^\circ\text{C}$, kým v nádobke *IX* kolísala od -60°C do -35°C . Teploty sa merali teplo-
mermi v chladiacom kúpeľi.



Obr. 2.

Na aparatuře sa použili trojcestné kohúty T ČSN 70 3218.

Kyslíkom predsušeným na CaCl_2 a $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sa asi 20 minút prebublával kvapalný amoniak prietokovou rýchlosťou 45 ml/min. v nádobke *VIII*. Po tomto čase sa do nádobky *IX* s kvapalným amoniakom pootočením „lodičky so zábrusom“ *K* vpravil alkalický kov (max. 50 mg). Po krátkom čase sa alkalický kov rozpustí za vzniku modrého roztoku alkalického kovu v amoniaku, pričom amoniak musí byť vo veľkom prebytku. Lodička so zábrusom (obr. 2) nesmie sa počas celého pokusu ponoriť do kvapalného amoniaku.

Vzniknutý modrý roztok sa čo najskôr pretlačí do nádobky *VIII* kyslíkom. Nádobka *IX* sa odstaví pretočením kohúta *A*, zapojí sa kohút *B* a otvorí sa kohút *C* tak, aby sa kyslík mohol sústavne odvádzať von do atmosféry cez vyrovnávaciu nádobku *XI*. Prietoková rýchlosť kyslíka cez nádobku *VIII* bola 800 ml/min. Po troch hodinách v odobranej vzorke kvapalného amoniaku bolo len nepatrné množstvo iónov sodíka. Po skončení reakcie sa chladiaci kúpeľ odstaví a za mierneho prebublávania kyslíka (60—70 ml/min.) roztokom sa nechá amoniak voľne odparovať. Z nádobky *VIII* sa produkt po odparení amoniaku vybral do bakelitovej prachovnice a podrobil analýze.

Analýza produktu vzniknutého reakciou je takáto:

KNO_2	= 6,2 %
KNH_2	= 28,4 %
KOH	= 5,0—20,0 %
KO_2	= zvyšok do 100 %

Diskusia

Výsledky analýz troch pokusov ukazujú, že absorpcia kyslíka neprebíha jednoznačne. Stopy vlhkosti v amoniaku zapríčínujú vznik amidu alkalického kovu. Kým alkalický kov v kvapalnom amoniaku sa chová ako typická iónová

zlúčenina, v ktorej aniónom je voľný elektrón [3], zatiaľ pri reakcii alkalického kovu s vodou dochádza k vylučovaniu vodíka a vzniku hydroxydu alkalického kovu.

Znížená teplota vo veľkej miere znižuje reakčnú rýchlosť vzniku amidu. Predpokladám, že reakciou vzniknutý amid alkalického kovu práve sekundárnymi reakciami oxydáciou kyslíkom sa prevedie na dusitan alkalického kovu, ktorý bol kvalitatívne i kvantitatívne stanovený.

Keď sa rozpúšťanie alkalického kovu uskutočňuje pri vyššej teplote (nad -35°C), roztok sa sfarbuje síce do modra, avšak sfarbenie po chvíľke mizne a z roztoku unikajú bublinky vodíka. Analýza tejto vzorky potvrdila, že produkt je zmesou hydroxydu a amidu alkalického kovu. Dôkaz a rozklad vzniknutého produktu oxydácie, ktorý bol oranžovožltej farby, vykonal sa podľa [4].

Súhrn

Zistilo sa, že zlučovaním kyslíka s alkalickým kovom v kvapalnom amoniaku vznikajú hyperoxydy alkalických kovov. Podmienkou vzniku hyperoxydu je rýchla oxydácia vzniknutého modrého roztoku v kvapalnom amoniaku za teploty pod -77°C . Vedľajšie reakcie, najmä vznik amidu a hydroxydu, taktiež dusitanu pri príprave hyperoxydu, podľa predpokladov i výsledkov z pokusov sú zapríčinené vlhkosťou prítomnou v kvapalnom amoniaku.

Roztok sodíka v kvapalnom amoniaku hneď po rozpustení je modro sfarbený a doba rozkladu sústavy vplyvom prebublávania kyslíkom je dlhšia ako pri draslíku, ktorý sa oxyduje ľahšie.

Homogénny žltoranžový produkt sa prakticky nepodarilo pripraviť. O priemyselnom využití tejto metódy nemožno uvažovať pre veľké množstvá média, nebezpečnú prácu s alkalickými kovmi a pre malé výťažky.

УСЛОВИЯ АБСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В СРЕДЕ ЖИДКОСТНОГО АММИАКА ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

ФРАНТИШЕК ОНУШКА

Хемко, нац. пр., Центральная заводская лаборатория, Стражске

Выводы

Определено, что при взаимодействии кислорода с щелочным металлом в жидком аммиаке образуются перекиси щелочных металлов. Условием образования этих перекисей является быстрое окисление получающегося синего раствора при температурах ниже чем -77°C . Побочные реакции, прежде всего образование амида, гидроокиси и нитрита, вызваны присутствием влаги в аммиаке.

Поступило в редакцию 1. 7. 1959 г.

BEDINGUNGEN DER SAUERSTOFFABSORPTION AUF ALKALIMETALLE IM MEDIUM FLÜSSIGEN AMMONIAKS UNTER NORMALEM DRUCK

FRANTIŠEK ONUŠKA

„Chemko“, Nationalunternehmen, Zentrallaboratorium in Strážske

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass durch die Vereinigung von Sauerstoff mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak Hyperoxyde der Alkalimetalle entstehen. Bedingung des Entstehens dieser Hyperoxyde ist eine rasche Oxydation der entstandenen blauen Lösung im flüssigen Ammoniak bei einer Temperatur unter -77°C . Nebenreaktionen, namentlich die Entstehung des Amids und Hydroxyds, ebenso des Nitrits bei der Herstellung des Hyperoxyds, werden nach den Annahmen und auch nach den Versuchsergebnissen durch die im flüssigen Ammoniak vorhandene Feuchtigkeit verursacht.

Die Lösung von Natrium im flüssigen Ammoniak ist sofort nach dessen Auflösen blau gefärbt und die Dauer der Zersetzung des Systems ist durch den Einfluss des Durchblasens von Sauerstoffbläschen länger, als beim Kalium, welches leichter oxydiert wird.

Es gelang nicht, ein homogenes gelborangegefärbtes Produkt herzustellen. Es ist nicht möglich, eine industrielle Verwertung dieser Methode in Betracht ziehen zu können, u. zw. zufolge der grossen Mengen des Mediums, der gefährlichen Arbeit mit Alkalimetallen und der geringen Ausbeuten.

In die Redaktion eingelangt den 1. 7. 1959

LITERATÚRA

1. Schechter W. H., Sisler H. H., Kleinberg J., J. Am. Chem. Soc. 70, 267 (1948).
- 2. Schechter W. H., Brit. pat. 731.880. — 3. Podlaha M., Chem. listy 52, 1998 (1958).
- 4. Seyb E., Kleinberg J., Anal. Chem. 23, 115 (1951).

Do redakcie došlo 1. 7. 1959

Adresa autora:

Inž. František Onuška, Chemko, n. p., Centrálné závodné laboratórium, Strážske, okres Michalovce.