

# Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 647—662

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 697

19. Juli 1930, Nr. 29

## Ein anderer Weg zur Darstellung von Ammoniumsulfat und Stickstoff.

Von Geh. Rat Prof. Dr. D. VORLÄNDER und Dr. ALBERT LAINAU.

Chemisches Institut der Universität Halle.

(Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt/M. am 11. Juni 1930.)

(Eingeg. 28. Juni 1930.)

Um den Stickstoff vom Sauerstoff der Luft zu trennen, verfügen wir im Laboratorium über mannigfache chemische Hilfsmittel, Phosphor, alkalische Pyrogallollösung, Kupfer, Eisen, Manganoxyd u. a., aber technisch hat man ganz andere Wege gehen müssen: Verbrennung des Sauerstoffs mit Kohle und Auflösung des Kohlendioxyds in gekühltem Wasser unter Druck oder Verflüssigung der Luft. Nur ein einziges chemisch wirkendes Absorptionsmittel für Sauerstoff ist zu nennen, das technisch anwendbar werden könnte, das ist schwefeligsaurer Ammonium. Dieses selbst ist allerdings viel zu träge gegen Sauerstoff, auch in der Wärme<sup>1</sup>), und man hat daher versucht, die Oxydation des Ammoniumsulfits durch Katalysatoren, Kohle, platinierten Bimsstein, Eisenoxyd, Erdalkalisulfat usw., zu beschleunigen<sup>2</sup>). Doch auch diese im inhomogenen Gemisch arbeitenden Sauerstoffüberträger sind noch immer viel zu wenig wirksam; man muß die Temperatur der Ammoniumsulfatlösung erhöhen oder unter erhöhtem Druck arbeiten, um den Sauerstoff der Luft einigermaßen zu binden. Die Temperaturerhöhung findet eine Grenze oberhalb 70°, da hier die Addendendissoziation des Ammoniumsulfits in Ammoniak und Schwefeldioxyd stark hervortritt.

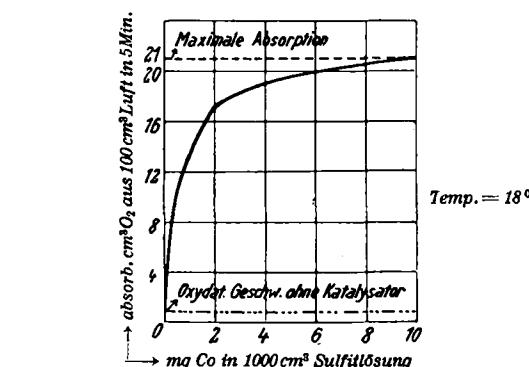
Wir haben nun nach einem homogen gelösten Katalysator gesucht, der von vornherein gegenüber den inhomogen beigemischten Katalysatoren den Vorteil der viel feineren Zerteilung und größeren Oberfläche bieten mußte. In den löslichen Kobaltsulfito-ammoniak-Komplexen fanden wir Salze, welche die an sich träge verlaufende Oxydation des Ammoniumsulfits mit Luft ganz

Liter ist die Wirkung gut nachweisbar, die mit zunehmender Kobaltkonzentration ansteigt bis zu einer kaum mehr messbaren Geschwindigkeit. Dabei sind die Sulfitokobalt-ammoniak-Komplexe nach Untersuchungen von Vortmann, K. A. Hoffmann und A. Werner ziemlich beständig gegen Sauerstoff und auch gegen Schwefeldioxyd. Aber in Mischung mit Ammoniumsulfat, Ammoniak und Sauerstoff werden die Kobalt-ammoniak-Komplexe lebendig, in denen mit Schwefelammonium in der Kälte sofort fällbare Kobaltionen nicht nachweisbar sind, auch nicht im Laufe der Oxydation.

Für die Ammoniak-Konzentration ergibt sich ein von der Konzentration und Art des Katalysators weitgehend unabhängiges Optimum bei pH 8,4—8,6, und mit steigender Ammoniumsulfat-Konzentration wurde bei 18—19° ein Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit bei etwa 70 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 1 l wässriger Lösung gefunden. Bei weiterer Steigerung der Sulfitkonzentration macht sich die verminderte Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs bemerkbar<sup>3</sup>).

Wir glaubten nun durch Zumischung von anderen geeigneten Salzen (Ferro-, Mangano-, Cerosalzen, Vanadaten u. a.) zum Kobaltsalz eine weitere Steigerung der katalytischen Wirkung erzielen zu können, doch hatten alle diese zahlreichen Versuche wenig Erfolg. In Mischungen mit dem Kobaltkatalysator läuft die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Sulfit davon und läßt die anderen beigemischten Salze auf der Strecke liegen. Auch Fremdstoffe, die sonst katalytisch so hinderlich wirken wie arsenigsaurer Salze, haben hier in der homogenen Lösung kaum Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Ammoniumsulfits, solange die Konzentration der Fremdstoffe gering ist im Vergleich mit der Kobalt-komplex-Konzentration. Nebenprodukte, Thiosulfat und Polythionat, sind nicht nachweisbar; Nitrit entsteht spurenweise.

Wenn man unternimmt, in dieser Gestalt einen in Wasser löslichen Katalysator für die Bindung des Sauerstoffs der Luft zur Darstellung von Ammoniumsulfat und Stickstoff vorzuschlagen, so ist man auch verpflichtet, den Weg zu zeigen, wie man den Katalysator vom Reaktionsprodukt, dem Ammoniumsulfat, trennen und frischer Sulfatlösung im Kreislauf wieder zuführen kann. Wir haben gefunden, daß das Kobalt in der Sulfitammoniak-Komplexform nach der Kristallisation des Ammoniumsulfats oder nach der Fällung des letzteren mit Ammoniakgas hauptsächlich in der Mutterlauge verbleibt, welche dann von neuem zur zirkulierenden Berieselung im Gegenstrom mit Schwefeldioxyd, Ammoniak und Luft dienen kann. Die letzten Reste Kobalt lassen sich als Kobaltsalz durch Umkristallisieren des Ammoniumsulfats vollständig trennen. Man kann auch das Kobalt als Schwefelkobalt aus der heißen Lösung mit Schwefelammonium ausfällen, absitzen lassen,



Oxydationsgeschwindigkeit einer  $m/_{10}$ -Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  unter dem katalytischen Einfluß wachsender Co-Konzentration.

pH der Sulfatlösung =  $8,5 \pm 0,2$ .

gewaltig beschleunigte. Eine mit  $6,10^{-4}$  oder  $6,10^{-5}$  g Atom Co im Liter vermischt wässrig ammoniakalische Ammoniumsulfatlösung (oder auch das kristalline Sulfat) nimmt bei 15—25° den Sauerstoff der Luft ebenso rasch auf wie Phosphor oder wie alkalische Pyrogallollösung. Noch bei einer Verdünnung bis zu  $10^{-6}$  g Atom Co im

<sup>1)</sup> D. R. P. 302 671. Elektricitätswerk Lonza A.-G.

<sup>2)</sup> D. R. P. 316 502 Elektricitätswerk Lonza A.-G.; D. R. P. 273 315 Bad. Anilin- u. Sodaefabrik; D. R. P. 453 686 I. G. Farbenindustrie.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 123, 351 [1929].

abscheiden und mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in lösliche Kobaltkomplexe zurückverwandeln, sodann dem Reaktionsraum zur Berieselung wieder zuführen.

Hier ist uns wohl die Frage gestellt worden, ob Spuren von Kobaltsulfat, welche etwa im Ammoniumsulfat verblieben sind, die Wirkung dieses Salzes als

Düngemittel beeinträchtigen könnten. Wir haben in diesem Frühjahr eine Reihe von Kulturversuchen, teils in Töpfen, teils im freien Felde mit kobalthaltigem Ammoniumsulfat angestellt (0,01 bis 1% Co enthaltendes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 150 bis 400g für 5 m<sup>2</sup>) und konnten nicht die geringste Schädigung beim Keimen und Wachsen von Hafer, Sommerweizen und Rüben nachweisen. [A. 74.]

## Über die Normung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz.

Von Reg.-Rat Dr. G. HILGENDORFF, Berlin-Dahlem.

(Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft.)

(Eingeg. 7. April 1930.)

Die bekannten Vorschläge zur Normung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz<sup>1)</sup> stützten sich auf eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher Grünpräparate, deren Brauchbarkeit durch umfangreiche biologische Prüfungen des Deutschen Pflanzenschutzdienstes nachgewiesen worden war. Die Vorschläge lauteten:

Schweinfurtergrün soll sich im Sulfurimeter in nicht kürzerer Zeit als 45 Minuten absetzen und nicht unter 30 Chancelgrade zeigen. Wasserlösliche arsenigsäure Verbindungen sollen nach der amerikanischen Bestimmungsmethode nicht mehr gefunden werden, als 3,5%  $\text{As}_2\text{O}_3$  entsprechen. In wässriger Aufschwemmung sollen mindestens 98,5% ein 6400-Maschen-Sieb durchlaufen. Der Gehalt an  $\text{As}_2\text{O}_3$  soll zwischen 55–58,6%, an CuO zwischen 30–31,4%, an Wasser nicht über 1% liegen.

Es erwies sich als notwendig, die vorgeschlagenen Bedingungen einer Überprüfung zu unterziehen.

Bekanntlich zeigt das Schweinfurtergrün neben der ausgezeichneten insektiziden Wirksamkeit, der leichten Anwendbarkeit auch in Verbindung mit anderen Mitteln den Nachteil, zuweilen beträchtliche Beschädigungen an den Pflanzen hervorzurufen. Diese Erscheinung wird teils auf die in den Grünen vorhandenen geringen Mengen wasserlöslicher Arsenverbindungen, teils auf die nachträgliche Bildung von arseniger Säure infolge Hydrolyse zurückgeführt. Der Einfluß des Wassers wird durch Kohlensäure und kohlensaure Salze oder auch durch im Tau enthaltene alkalische Substanzen noch verstärkt. Die Entstehung der stark ätzenden arsenigen Säure ist bei allen Schweinfurtergrünpräparaten gegeben, immerhin in recht verschiedenem Maße. Man nimmt an, der Grad der Hydrolisierbarkeit des Schweinfurtergrüns steige mit zunehmendem Feinheitsgrad. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurden Schweinfurtergrüne verschiedener Herkunft einer Prüfung auf Feinheits- und Hydrolyserungsgrad unterzogen.

Für die Bestimmung des Feinheitsgrades dient das Sulfurimeter<sup>2)</sup>.

Dieses wird mit 5 g Schweinfurtergrün und mit reinem, über Natrium destilliertem Äther bis nahe zur Marke beschickt, 8 min lang geschüttelt und sodann  $\frac{1}{2}$  h im Wasser von 17,5° stehengelassen. Der Apparat wird bis zur Marke mit Äther gefüllt, 2 min lebhaft geschüttelt und darauf durch ein Stativ senkrecht in Wasser von 17,5° unter Vermeidung jeder Erschütterung gehalten. Die Zeit des Absetzens und Endhöhe der Substanz (Chancelgrade) werden festgestellt, die als erreicht zu erachten sind, wenn eine Veränderung innerhalb 5 min nicht mehr erfolgt. Es empfiehlt sich, aus mehreren Versuchen das Mittel zu ziehen.

Die Hydrolysenwerte wurden mit Hilfe der zur Bestimmung „des Gehaltes des Schweinfurtergrüns an arseniger Säure“ in Deutschland eingeführten,

sogenannten amerikanischen und einer anderen, sich an eine holländische Vorschrift anlehrende Methode ermittelten:

### Amerikanische Methode.

1 g der Probe wird in 1 l frisch ausgekochtem, auf 32° abgekühltem destilliertem Wasser in einem Schottischen 2-l-Erlenmeyerkolben verteilt. (Größenverhältnis entsprechend der von der Prüfungskommission der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen aufgestellten Norm: ganze Höhe 280 mm, größter Durchmesser 155 mm, Halslänge 50 mm, äußerer Halsdurchmesser 40 mm<sup>3</sup>). Die frische Suspension wird bei geschlossenem Kolben 2 min lang geschüttelt und 24 h in einem Thermostaten bei 32° stehengelassen. In den ersten 8 h wird achtmal je  $\frac{1}{2}$  min lang in Abständen von je 1 h und nach 24 h nochmals  $\frac{1}{2}$  min geschüttelt. Unmittelbar darauf wird filtriert und in 200 cm<sup>3</sup> des vollständig klaren Filtrates nach Zugabe von 4 bis 5 g Natriumbicarbonat und etwas Stärkelösung der Gehalt an arseniger Säure durch Titration mit  $n/20$ -Jodlösung bestimmt. Aus drei Parallelbestimmungen wird das Mittel gezogen.

### Methode II.

Eine Suspension von 6 g Schweinfurtergrün in 600 cm<sup>3</sup> frisch ausgekochtem und auf 27,5° abgekühltem destilliertem Wasser wird in einer 1-l-Thermosflasche 1 h lang auf der Schüttelmaschine bewegt. Unmittelbar darauf wird filtriert und in 200 cm<sup>3</sup> des vollständig klaren Filtrates nach Zugabe von ungefähr 4 bis 5 g Natriumbicarbonat und etwas Stärkelösung die in Lösung gegangene arsenige Säure mit  $n/10$ -Jodlösung titriert.

Tabelle 1.

Präparat-Nr.	Feinheitsgrade		In Lösung gegangenes $\text{As}_2\text{O}_3$ in Proz. nach der amerik. Methode	In Lösung gegangenes $\text{As}_2\text{O}_3$ in Proz. nach Methode II
	Chancel-grade	Zeit-werte		
1	33	85	8,75	3,42
2	31	55	5,48	1,15
3	30	45	5,25	1,20
4	32	45	5,25	1,20
5	38	70	4,12	1,00
6	36	33	4,10	0,94
7	30	33	3,50	0,72
8	27	18	3,40	0,68
9	36	40	3,37	0,86
10	29	55	3,13	0,66
11	38	90	3,12	0,85
12	36	110	2,88	0,65
13	24	10	2,88	0,78
14	42	70	2,45	0,57
15	32	48	2,00	0,53

Um festzustellen, wie weit die in Lösung gebrachten Arsenverbindungen auf die im Schweinfurtergrün von vornherein vorhandenen geringen Mengen wasserlöslicher Arsenite zurückzuführen sind, ließ man einige Proben, die nach Methode II mit Wasser behandelt waren, auf dem Filter bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und schüttelte sie nach Feststellung ihres Gewichtes erneut mit ausgekochtem Wasser durch; das Ausschütteln wurde

<sup>1)</sup> Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst VII, 5 [1927].

<sup>2)</sup> Landwirtsch. Vers.-Stat. 68, 80 [1908].

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 35, 151 [1922].