

Glycylalanylpeptiden — und ärmer an amorphen Teilen ist; das Verhalten dieser abgebauten Seide gegenüber KJ₃-Lösung, verglichen mit gewöhnlicher Seide, muß zeigen, welcher Teil der Seide, der kristallisierte oder der amorphe, mit der KJ₃-Lösung in Reaktion tritt oder ob beide in gleichem Maße beteiligt sind.

Tabelle 4.

Dreiwochige Behandlung von je 1 Gramm abgebauter Seide.

mit je 100 cm³ n/10 KJ₃ mit je 100 cm³ n/10 KJ₃
+ 0,25 g NaHCO₃

	g Jod	g Jod
A	0,0364	0,113
B	0,0080	0,0108
C	0,0486	0,107
D	0,167	0,237
E	0,110	0,0976
F	0,161	0,239
D—A	0,1306	0,124
A—B	0,0284	0,1022

Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten nicht abgebauter Seide (s. Tab. 2) zeigt, daß die abgebauten Seide erheblich weniger mit KJ₃-Lösung in Reaktion tritt; die Substitution und Reduktion abgebauter Seide beträgt nur ein Viertel bis ein Fünftel des Bindungs- und Reduktionsvermögens nicht abgebauter Faser. Auch die Farbänderung durch Jodsubstitution von Hellgelb nach Braungelb, die die nicht abgebauten Faser zeigt, bleibt hier aus, die abgebauten jodierte Faser zeigt nach der Entfernung des freien Jodes den gleichen hellen Farbton wie vorher. Die Absorption dagegen nimmt nur wenig ab, etwa um ein Viertel. Die Absorption von Jod in Seide wird demnach sowohl vom amorphen als auch vom kristallinen Teil der

Seide bewirkt, während die chemischen Reaktionen des Jodes fast ausschließlich den amorphen Teil angreifen. Wie schon oben angedeutet, besteht also offenbar zwischen der Jodabsorption der Seide und irgendwelchen chemischen Reaktionen zwischen Jod und Seide kein Zusammenhang.

Auch ein Bicarbonatzusatz wirkt bei abgebauter Seide nicht steigernd auf die Jodabsorption. Besonders wesentlich ist, daß auch die Menge des gebundenen Jodes kaum zunimmt, ein Beweis dafür, daß die Teile der Faser, die Jod zu binden imstande sind, durch den Abbau zum größten Teile wegoxydiert sind; die Werte für das Jodreduziert sind größer geworden, doch muß berücksichtigt werden, daß ein gewisser Carbonatgehalt des NaHCO₃ jodverbrauchend wirkt. Auch die Menge des absorbierten Jodes ist durch den Bicarbonatzusatz nur wenig kleiner geworden, ein weiterer Hinweis dafür, daß durch den Bicarbonatzusatz wohl die chemischen Wechselwirkungen zwischen Seide und Jod beeinflußt werden, kaum aber die Absorption.

Zusammenfassung.

Tussaliseidenfaser besitzt die Fähigkeit, Jod in nennenswertem Maße zu absorbieren; daneben treten chemische Wechselwirkungen zwischen Jod bzw. JOH und den amorphen Teilen der Seidenfaser auf, es wird Jod gebunden und reduziert; durch Bicarbonatzusatz lassen sich diese chemischen Einwirkungen, Jodsubstitution und Jodreduktion, steigern. Werden durch Behandlung mit angesäuertem Jodat die amorphen Teile der Seide abgebaut, so verschwinden auch die chemischen Reaktionen zwischen Jod und Faser, während die Jodabsorption ziemlich die gleiche bleibt. [A. 121.]

Über die spontane Zersetzung von Ammonnitratschmelzen¹⁾.

Von Dr. HEINRICH TRAMM und Dr. HERMANN VELDE.

(Eingeg. 27. August 1934.)

Aus dem Laboratorium der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten.

Die Zersetzung von Ammonnitrat bei hohen Temperaturen ist wegen ihres technischen Interesses verschiedentlich untersucht worden. In einer ausführlichen Arbeit der Chemisch-Technischen Reichsanstalt aus dem Jahre 1928 wird nachgewiesen, daß geringe Mengen von Chloride bei 175° beschleunigend auf die Ammonnitatzersetzung einwirken. Diese Beschleunigung durch Chloride ist schon von *Saunders*²⁾ beschrieben worden, der es auf Grund einer Arbeit von *Veley*³⁾ für möglich hält, daß die Anwesenheit freier Säure bei der katalytischen Beschleunigung des Ammonnitatzersetzung durch die Chloride eine Rolle spielt. Leider hat *Saunders* nur die Temperaturgebiete über 190° untersucht, die technisch kaum interessant sind.

Da in verschiedenen Stickstoffwerken Zersetzung von Ammonnitatschmelzen schon bei den technisch gebrauchten Temperaturen von 140—150° beobachtet wurden, die mit den bisher bekanntgewordenen Tatsachen nicht zu erklären waren, so haben wir den Gegenstand der katalytischen Beschleunigung der Ammonnitatzersetzung erneut untersucht.

Um die Versuchsanordnung möglichst den betrieblichen Verhältnissen anzupassen, wurden für die Versuche verhältnismäßig große Mengen Ammonnitrat (etwa 5 kg) angewendet. Das Ammonnitrat wurde in eisernen

oder in Steinzeuggefäßen geschmolzen, die sich in einem Salzbad-Thermostaten befanden. Die Temperatur der Schmelze wurde mit einem Temperaturschreiber gemessen. Die Salzbadtemperatur wurde jeweils auf etwa 1—2° konstant gehalten.

1. Versuche mit chlorfreiem Ammonnitrat.

Ein technisches Ammonnitrat, das bei Auflösen von 10 g in 100 cm³ Wasser mit Silbernitrat nur eine eben bemerkbare opalisierende Trübung gab, wurde bei 145° eingeschmolzen. Das zuerst schwach alkalisch, entsprechend 0,0034% NH₃-Gehalt, reagierende Nitrat wies nach 48 h einen Gehalt von 0,016% freier Salpetersäure auf, der nach 67 h auf 0,044% und nach 91 h auf 0,090% stieg. Zersetzungerscheinungen unter Gasentwicklung waren nicht zu beobachten. Daraufhin wurde die Temperatur des Bades für 24 h auf 175° gesteigert, ohne daß Zersetzung eintrat; ebenso konnte bei Wiederholung der Versuche mit 0,2% freier Säure Anfangsgehalt keine Zersetzung beobachtet werden. Chlorfreies Ammonnitrat, selbst wenn es bei langem Stehen im Schmelzzustand durch langsame Ammoniakabspaltung sauer geworden ist, zeigt keine technisch bedenkliche Zersetzungerscheinung.

2. Versuche mit chlorhaltigem Ammonnitrat.

a) Säurefrei. In der gleichen Versuchsanordnung wurde ein technisches Ammonnitrat, dem 0,1% Chlor in Form von Ammonchlorid zugefügt war, ge-

¹⁾ Vgl. hierzu *H. Gockel*, diese Ztschr. 47, 555 [1934].

²⁾ J. chem. Soc. London 121, 698 ff. [1922].

³⁾ Chem. News 41, 299 [1883].

schmolzen. Die Schmelze war zu Beginn schwach alkalisch, entsprechend 0,0034% freiem Ammoniak. Sie wurde 24 h bei 147° gehalten. Während dieser Zeit wurde die Luft aus dem Schmelzgefäß durch eine Waschflasche mit Silbernitratlösung abgesaugt. Eine Trübung durch HCl-Abspaltung war nicht zu beobachten. Die Reaktion war am Ende des Versuchs neutral. Daraufhin wurde die Temperatur auf 175° gesteigert und 2 h in dieser Höhe belassen. Es trat auch jetzt keinerlei Reaktion ein. Sorgte man dafür, daß die Reaktion des Bades bei dieser Temperatur dauernd neutral bis alkalisch blieb, indem man von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniak einleitete, so konnte das chlorhaltige Ammonnitrat beliebig lange auf 175° gehalten werden. Das Resultat der Versuche ist also, daß der Chlorgehalt an sich, solange die Ammonnitatschmelze alkalisch oder neutral reagiert, bis zu Temperaturen von 175° ohne merklichen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammonnitats ist.

b) Säurehaltig. Das über viele Stunden auf 175° erhitzte, chlorhaltige, neutrale Ammonnitrat wurde auf 145° abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 0,2% freie Säure in Form von Salpetersäure zugesetzt. Fast unmittelbar nach dem Zusatz der freien Säure setzte eine deutlich sichtbare Gasentwicklung ein, wobei in den Zersetzungsgasen ein Chlorgehalt feststellbar wurde. Nach Verlauf von etwa einer Stunde machte sich ein Temperaturanstieg bemerkbar. Gleichzeitig wiesen Schmelzproben schnell steigende Säuregehalte auf. Während in den ersten 10 min nach Zusatz der Säure etwa 1 l Gas entwickelt wurde, steigerte sich die Gasentwicklung in immer schnellerem Tempo bis zu heftigem Schäumen der Masse. Es wurden in 10 min bis zu 20 l Gas gemessen — etwa 30% N₂O und 70% N₂ —, während die Temperatur auf etwa 175° anstieg. Wegen der Heftigkeit der Reaktion mußte die Gasmessung unterbrochen werden. Der Chlorgehalt fiel während dieser stürmischen Reaktion, wie auch *Saunders* beobachtet hat, langsam ab. Der Säuregehalt stieg bis auf fast 1% an. Das im Anfang zu etwa einem Drittel mit ruhender Schmelze gefüllte Gefäß hatte sich während der Reaktion vollständig mit wallenden Schaummassen angefüllt. Unmittelbar bevor ein Überschäumen der Masse eintrat, wurde aus einer Bombe gasförmiges Ammoniak eingeleitet; fast im gleichen Augenblick war ein Rückgang der Reaktion bemerkbar. Nach etwa 1 min wurde der Neutralpunkt erreicht. Die Temperatur war durch die Ammoniakbindung noch um einige Grade bis auf 181° gestiegen. Trotz der Erhöhung der Temperatur kam die heftige Reaktion nach Erreichung des Neutralpunktes vollständig zum Stillstand. Die Schmelze wurde nunmehr, nachdem eine schwach alkalische Reaktion festgestellt war, viele Stunden bei der hohen Temperatur belassen. Es erfolgte keine weitere Reaktion. Darauf wurde von neuem etwa 0,1% freie Säure eingebracht. Unter genau den gleichen Erscheinungen setzte nach kurzer Zeit wieder heftige Reaktion ein.

Diese Versuche beweisen, daß die Zersetzung des Ammonnitats nur durch eine kombinierte Einwirkung von freier Säure und Chlor erfolgen kann. Gleichzeitig ist die für den Betrieb von Ammonnitratlanlagen wichtige Feststellung gewonnen, daß spontane Zersetzung bei verhältnismäßig niedrigen Chlorgehalten und niedrigen Konzentrationen an freier Säure auch schon bei 140° eintreten können. Diese Zersetzung kann verhindert

werden, wenn dauernd auf alkalische Reaktion der Schmelze geachtet wird.

Da beim Eindampfen neutraler oder alkalischer Ammonnitratlaugen ein gewisser Gehalt an freier Säure auftritt, besonders wenn diese chlorhaltig sind, untersuchten wir die Frage, ob dieser äußerst niedrige Säuregehalt von 0,01% genügt, um bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor bei Temperaturen von 145° die spontane Zersetzung einzuleiten. Die in dem Eindampf-Modellversuch gewonnene chloridhaltige Ammonnitratlauge mit 0,01% freier Säure wurde bei 145° im Thermostaten beobachtet. Nach etwa 18 h war der Säuregehalt auf 0,03% gestiegen, nach 23 h auf 0,1% und nach 24 h auf 0,2%. Bei einem Gehalt von 0,1% setzte deutliche Gasentwicklung ein. Langsam begann der Temperaturanstieg, und nach insgesamt etwa 24 h war die Schmelze in stürmischer Reaktion. Der gleiche Versuch mit der chlorfreien Ammonnitratlauge wies auch nach längster Wartezeit keinerlei Merkmale für die Reaktion auf.

Da in Ammonnitratbetrieben aus betrieblichen Gründen eine längere Stapelung von Ammonnitatschmelzen bei Temperaturen von etwa 140° notwendig werden kann, so ist selbst bei geringen Chlorgehalten die Möglichkeit gegeben, daß auch eine ursprünglich schwach alkalische Lauge, die durch das Eindampfen schwach sauer geworden ist, bei längerer Lagerung unter Anstieg des Säuregehaltes allmählich in die stürmische, spontane Zersetzung übergeht. Der Ablauf dieser Vorgänge dürfte im betrieblichen Maße wegen des geringeren Wärmeabflusses schneller sein.

Über den Reaktionsmechanismus ist zu sagen, daß höchstwahrscheinlich die Ansicht, die *Saunders* für den Verlauf der Reaktion bei hohen Temperaturen ausgesprochen hat, auch für den Verlauf der Reaktion bei niedrigen Temperaturen maßgebend ist. Schon Spuren freier Säure ergeben in einer chloridhaltigen Schmelze die Möglichkeit des Einsetzens der Königswasserreaktion unter Cl₂- und NOCl-Bildung. Freies Chlor greift bevorzugt unter Rückbildung von Salzsäure und Entwicklung von Stickstoff das Ammoniak an. Dadurch wird der Gehalt an freier Säure erhöht, die nun wieder größere Mengen freies Chlor entwickelt, so daß sich die Reaktion autokatalytisch immer weiter steigert. Der Befund von *Saunders*, daß während der stürmischen Reaktion Gasgemische von Stickstoff und Stickoxydul entweichen, die etwas Chlor in Form von freiem Chlor mitführen, konnte bestätigt werden. Während bei der langsamen Ammonnitatzersetzung ohne Einwirkung von Chlor bekanntlich ganz überwiegend N₂O gebildet wird⁴⁾ und somit das Ammonnitrat lediglich unter Wasserbildung restlos verbraucht wird, müssen bei der Entwicklung von Stickstoff (siehe *Saunders*, l. c.) nach der Bruttogleichung 5NH₃ + 3HNO₃ = 9H₂O + 4N₂ aus vorhandenen 5 Mol Ammonnitrat 2 Mol freie Salpetersäure entstehen, die den beobachteten Anstieg der freien Säure während der Reaktion bewirken.

Wird der für die autokatalytische Beschleunigung notwendige Säuregehalt beispielsweise durch Einleiten von Ammoniak neutralisiert, so kommt die Reaktion durch Abbruch der Kette momentan zum Stillstand.

[A. 112.]

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 42, 149 [1929].