

Die Bedenken, die manche textile Kreise, insbes. aus der Weiterverarbeitung, gegenüber paraffinhaltigen Produkten hegten, konnten nicht allein durch genaue Waschversuche widerlegt werden, sondern auch durch die Tatsache, daß etwa 15 Millionen kg Wolle nach diesem Verfahren ohne Anstand in den letzten Jahren geschmälzt wurden⁵⁰⁾.

Das Paraffin ist bekanntlich ein Abfallprodukt bei der Gewinnung des synthetischen Benzins. Es steht uns also in vollauf zureichenden Mengen aus heimischen Rohstoffen zur Verfügung und vermag bei allgemeiner Einführung auf diesem Sondergebiet einige Millionen Devisen zu sparen.

⁵⁰⁾ Produkte nach dem obigen Patent werden von der Firma Chem. Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld, unter dem Namen Praelanol in den Handel gebracht.

Jedoch nicht allein in Deutschland besteht ein Interesse an dieser Schmälze, sondern im gesamten Ausland. Die spanischen Wirren haben den Export von Olivenöl in die Haupttextilländer, also z. B. England und die Vereinigten Staaten, verhindert, und man sieht sich daher auch in diesen Staaten nach einem Ersatz um, wobei dieser gleichzeitig bessere Eigenschaften, also insbes. Nichtoxydierbarkeit und höhere Gleitfähigkeit, aufweisen soll als das bisher benutzte Naturprodukt.

Es ergibt sich hieraus, daß aus den ungeheuren Störungen, denen die gesamte Weltwirtschaft zurzeit ausgesetzt ist, chemische Forschung und Technik von allen Gebieten außerordentliche Anregungen erhalten, altgewohnte, bisher für unabänderlich gehaltene Bahnen zu verlassen und neue, bessere Stoffe und Methoden zu schaffen. [A. 67.]

Reaktionen zwischen Kaliumchlorat und Ammoniumsalzen

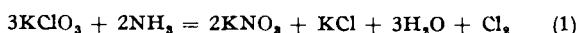
Von Dr. HANTKE, Laboratorium der Elektrochemischen Fabriken
der A. G. Consolidirte Alkaliwerke, Westerregeln

Eingeg. 11. Februar 1937

Derzeitiger Stand der Kenntnis der Reaktionen.

Es ist bereits seit geraumer Zeit bekannt, daß Ammoniumsalze mit Kaliumchlorat unter noch unbekannten Bedingungen miteinander reagieren. Kast¹⁾ nimmt an, daß derartige Vorgänge aus einer zwischenzeitlichen Bildung und explosionsartigen Zersetzung von Ammoniumchlorat erklärt werden können.

Grundlagen für die Beurteilung dieser Fragen liefert eine Arbeit von K. A. Hofmann und Mitarbeitern²⁾, in der die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf fein verteiltes Kaliumchlorat untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in die folgende Gleichung fassen:

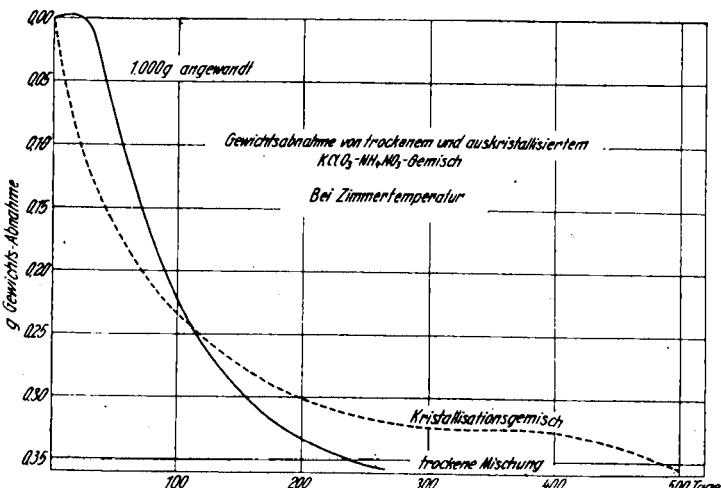


Zwar verläuft die Umsetzung zwischen Kaliumchlorat und Ammoniak nicht quantitativ nach dieser Gleichung, doch soll die Ersetzung des Chlor- durch ein Stickstoffatom bis zu 70% vor sich gehen. In diesem Zusammenhang ist auch eine Arbeit von J. Gelhaar³⁾ von Interesse, in der sich einige Angaben über die Zersetzungsprodukte von Ammoniumchlorat und über die Bedingungen finden, unter denen eine relativ langsame Zersetzung oder heftige Explosions vor sich gehen.

Qualitativer Ablauf der Reaktionen.

Die im folgenden geschilderten Versuche wurden mit einem getrockneten Kaliumchlorat von über 99,9% Reinheit vorgenommen. Dieses wurde ebenso wie die übrigen Substanzen, die in Analysenqualität verwendet wurden, gepulvert, durch ein 4900-Maschen-Sieb gesiebt und bei 110° getrocknet. Gemäß Gleichung (1) wurden Ammonsalz und Kaliumchlorat im molaren Verhältnis von 2:3 gleichmäßig gemischt. Dies Gemisch wurde in einem Schiffchen unter Überleiten eines langsamen, trockenen Luftstromes bei konstanter Temperatur aufbewahrt. Der Beginn der Umsetzung, erkennbar durch eine Gelbfärbung der Substanz und Blaufärbung einer vorgesetzten Jodkalium-Stärke-Lösung, erfolgte bei Zimmertemperatur (20°) nach 30 Tagen, bei 40° nach 3 Tagen und bei 60° nach etwa einem Tag. Augenfällig wird die Umsetzung bei Zimmertemperatur, wenn man die Mischung beider Salze in Wasser löst und

das Wasser bei niedriger Temperatur langsam unter Vakuum abdunsten läßt. Schon während des Auskristallisierens treten unter diesen Umständen Gelbfärbung des Salzes und Gasentwicklung ein. Der zeitliche Ablauf der Reaktion bei etwa 20° ist aus der Zeichnung ersichtlich.



Während bei Zimmertemperatur und auch herauf bis zu 60° nur eine stetige Gasentwicklung ohne die typischen Zeichen einer Explosion beobachtet wurde, traten bei stärkerem Erwämen plötzliche explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinungen auf. Die Versuche wurden in Mengen bis zu 5 g des Gemisches vorgenommen. Mit der obigen Feststellung soll nicht gesagt sein, daß bei größeren Substanzmengen unter geeigneten Bedingungen nicht doch auch bei niedriger Temperatur explosionsartige Umsetzung eintreten kann. Die Temperatur, bei der spontane Zersetzung erfolgt, ist offenbar von dem an der Reaktion beteiligten Ammonsalz abhängig. Jedoch ist diese Reaktionsfähigkeit nicht auf Ammonsalze beschränkt. Auch andere Stoffe, wie z. B. Amine u. ä., verhalten sich gleichartig, wie aus der umstehenden Tab. 1 ersichtlich ist.

Die festen Reaktionsprodukte wurden, soweit sie nicht sublimierten, unter Einwirkung der Reaktionstemperatur geschmolzen und blieben in stark blasigem Zustand im Schiffchen zurück. Sie bestanden i. allg. aus kleinen Mengen der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe, dem Kaliumsalz der im angewandten Ammonsalz enthaltenen Säure, Kalium-

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 21, 209 [1926].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 818 [1924].

³⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 11, 166 [1916].

Verwendetes Salz	Tabelle 1. Reaktions-temperatur °C	Begleiterscheinungen der Umsetzung
Eisenalaun	—	Bis 355° keine explosionsartige Umsetzung, jedoch schon beim Mischen bei 20° Auftreten von freiem Chlor. Während des Erhitzens weitere Gasentwicklung.
Hydrazinhydrochlorid	60	Reaktion unter HCl-Abspaltung.
Ammoniumrhodanid	60	Starke Explosion, Flamme.
Ammoniumacetat	85—90	Schmilzt, Bildung weißer Nebel.
Monoammoniumphosphat .	85	Heftiges Schäumen, bräunlich-gelbe Nebel.
Ammoniumchromat	85	Heftiges Schäumen, bräunlich-gelbe Nebel.
Diammoniumphosphat . . .	86	Bräunlich-grüne Dämpfe.
Triammoniumphosphat . . .	92	Weißer Nebel.
Ammoniumnitrat	90—100	Nebelbildung, Flamme.
Ammoniumchlorid	120—130	Verpuffung, starke Nebel, Flamme.
Hydrazinsulfat	etwa 130	Explosionsartige Reaktion, weiße Nebel.
Amilinsulfat	155	Explosion, Flamme, Raubildung. Bei 130° Schwärzung der Substanz.
Ammoniumsulfat	160	Verpuffung, Nebelbildung, Flamme.
Ammoniumoxalat	165—170	Erst weiße, dann bräunliche Nebel.
Ammoniumcarbonat	—	Allmähliches Verdampfen des Ammoniaks, keine Umsetzung.
Ammoniummolybdat	—	Bis 360° keine Reaktion.

chlorid und Kaliumnitrat. Gelegentlich trat auch Ammoniumchlorid in Form eines feinen Beschlagens im Reaktionsgefäß auf. An gasförmigen bzw. flüchtigen Reaktionsprodukten wurden gefunden: Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Salzsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure und Wasser.

Um festzustellen, welche Wirkung zusätzliche Stoffe auf die Umsetzung ausüben, wurden Gemische von Kaliumchlorat und Ammoniumsulfat unter Zusatz solcher Fremdstoffe, von denen feststeht, daß sie nicht mit Chlorat reagieren, u. a. auch Ammoniumcarbonat, in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt und das Auftreten der Reaktion beobachtet. Parallelversuche wurden unter Überleiten von Kohlensäure bzw. Ammoniak vorgenommen. Dabei wurde folgendes (Tab. 2) ermittelt:

Zusatzstoff	%	Reaktions-eintritt in N ₂ -Atm. °C	Parallelversuche
1. (NH ₄) ₂ CO ₃	0	177	Im CO ₂ -Strom Reaktionseintritt bei 224°. Die Reaktion tritt erst ein, wenn das Ammoniumcarbonat verdampft ist.
	10	204	
	20	240	
	30	245	
	50	248	
	70	257	
2. NaHCO ₃	0	181	Im CO ₂ -Strom 290°. Im NH ₃ -Strom 220°, starke Zündung.
	10	246	
	20	243	
	30	249	
	50	Kein Umsatz bis 360°, Substanz sintert.	
3. Fe ₂ O ₃	0	178	
	5	163	
	10	163	
	20	156	
	30	152	
	50	150	
	70	170	

Sämtliche Reaktionen traten unter Feuererscheinung auf. Mit Ammoniumcarbonat geht offenbar eine Umsetzung erst vor sich, wenn es sich verflügt hat. Eisenoxyd scheint als Katalysator zu wirken. Aus den Versuchen geht weiter hervor, daß offenbar weder Ammoniak noch Kohlensäure, die Dissoziationsprodukte des Ammoniumcarbonats, eine irgendwie hemmende Wirkung auf die Reaktion ausüben.

Die Beobachtung, daß Ammoniumcarbonat deutlich hemmend wirkt, und daß diese Bremswirkung erst mit seinem völligen Verschwinden aus dem System aufhört, führte zu der Annahme, daß die Umsetzung des Chlorates mit Ammoniumcarbonat erst bei Temperaturen vor sich geht, die wesentlich über seiner Sublimations- oder Zersetzungstemperatur (58°) liegen.

Versuche, bei denen Gemische von Ammoniumcarbonat mit Kaliumchlorat in geschlossenen Röhrchen im elektrischen Ofen auf 400—500° erhitzt wurden, trugen nicht zur Klärung der Frage bei, da offenbar lediglich eine Zersetzung des Kaliumchlorates in Kaliumchlorid und Sauerstoff eintrat. Gleiche Versuche mit Bicarbonat an Stelle von Ammoniumcarbonat verließen ebenfalls ergebnislos.

Aufschlußreicher war ein Versuch, bei dem ein Gemisch von Kaliumchlorat mit Ammoniumcarbonat langsam erhitzt wurde, während ein feuchter Ammoniak- und ein ebenfalls feuchter Kohlensäurestrom darübergeleitet wurden. Bei etwa 270°, also wesentlich unter der normalen Zersetzungstemperatur von Kaliumchlorat, trat unter diesen Bedingungen eine, wenn auch mäßig starke Reaktion ein, die einen gelblich gefärbten Rückstand hinterließ. Er enthielt neben unzersetztem Kaliumchlorat 6,0 bis 9,4% Kaliumchlorid.

Mit dem positiven Ausgang dieses Versuches findet auch das abweichende Verhalten des Ammoniumcarbonats seine Erklärung in dem kurz zuvor ausgeführten Sinn. Es ordnet sich in die Skala der Tabelle 1 an der dort bereits vorgesehenen Stelle zwangslässig ein.

Es war nun noch festzustellen, ob auch bei Temperaturen unterhalb des ermittelten Reaktionseintritts eine Umsetzung unter normalen Verhältnissen möglich ist. Zu diesem Zweck wurden Gemische von Kaliumchlorat und Ammoniumcarbonat im üblichen Verhältnis (76,3% KClO₃, 23,7% [NH₄]₂CO₃) bei Zimmertemperatur und bei 50° sich selbst überlassen. Die letztere Probe hatte nach 12 Tagen einen Gewichtsverlust von 23,5% aufzuweisen, das entspricht etwa dem Anteil des anfänglich vorhandenen Ammoniumcarbonats. Der Rückstand enthielt 99,9% Kaliumchlorat und nur 0,06% Kaliumchlorid. Von einer Umsetzung kann also nicht die Rede sein. Ähnliche Werte ergaben sich bei der Probe, die bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

Wenn hiernach also Gemische von Ammoniumcarbonat und Kaliumchlorat unter normalen Umständen zwar als harmlos zu bezeichnen sind, so darf daraus jedoch nicht geschlossen werden, daß sie nun unter allen Umständen nicht explosiv wären.

Quantitative Untersuchung der Umsetzung.

Da der äußere Ablauf der Umsetzung bei allen Ausgangsgemischen mehr oder weniger gleichmäßig erschien, wurde die quantitative Auswertung auf einige Gemische beschränkt. Die Ergebnisse für das Gemisch Kaliumchlorat-Ammoniumsulfat sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Mit Ausnahme des Stickstoffs in Versuch 1 ist die Übereinstimmung befriedigend. Beim Sauerstoff beruht die vollständige Bilanzierung darauf, daß der restliche Sauerstoff auf Wasser berechnet ist, das bei der Analyse nicht berücksichtigt wurde. Daß diese Berechnung eine gewisse

Tabelle 3.

Stoff	Versuch 1		Versuch 3		Milli-mol
	an-gewandt	erhalten	an-gewandt	erhalten	
	g	g	g	g	g
KClO ₃	1,9880	16,2	2,3071	18,8	
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,7271	5,5	0,8420	6,4	
K ₂ SO ₄	0,9138	5,3	1,1173	6,4	
KNO ₃	0,2525	2,5	0,2008	2,0	
KCl	0,2508	3,4	0,2984	4,0	
HCl	0,4590	12,6	0,4354	11,9	
HNO ₃	0,0580	0,9	0,1668	2,7	
HNO ₂	0,1710	3,7	—	—	
N ₂	0,0734	2,6	0,114	4,1	
O ₂	0,2220	7,0	0,453	14,2	
H ₂ O*)	0,2738	15,2	0,256	14,2	
Cl ₂	—	—	0,0817	1,2	

*) Berechnet aus dem fehlenden Sauerstoff.

Bilanz

(Differenz aus dem eingewogenen und dem wiedergefundenen betr. Element):

Element	Versuch 1		Versuch 3		%	
	Element	g	% des gesamten	Element	g	% des gesamten
K	+ 0,0033	+ 0,52	K	0	0	
Cl	- 0,0103	- 1,79	Cl	- 0,020	- 3,0	
N	+ 0,0183	+ 11,88	N	0	0	
O	0	0	O	0	0	
H	+ 0,0026	+ 5,67	H	+ 0,001	+ 1,7	
S	- 0,0173	- 4,90	S	- 0,0006	- 0,3	

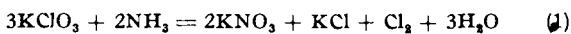
Berechtigung besitzt, geht aus der gut stimmenden Wasserstoffbilanz hervor, da bei dieser das gebildete Wasser die größte Rolle spielt.

Der Reaktionsmechanismus.

a) Umsetzung mit Sulfat.

Auf Grund dieser Versuche, die in ihren wesentlichsten Punkten durch mehrere andere bestätigt werden konnten, soll versucht werden, ein Schema für die zwischen Ammoniumsulfat und Kaliumchlorat vor sich gehende Reaktion zu geben.

Ausgehend von der Tatsache, daß sich im festen Reaktionsrückstand regelmäßig in nahezu konstantem Mengenverhältnis zum angewandten Kaliumchlorat Kaliumnitrat findet, steht fest, daß bis zu einem gewissen Ausmaß die von K. A. Hofmann (l. c.) beobachtete Substitution stattfindet:



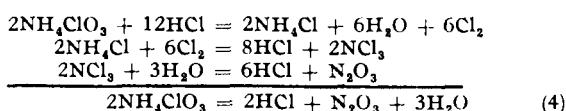
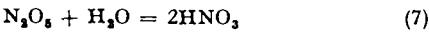
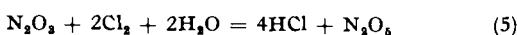
Aus der quantitativen Umsetzung des Ammoniumsulfates zu Kaliumsulfat kann man weiter auf die Reaktion



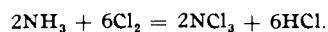
schließen. Das dabei gebildete Ammoniumchlorat, das bekanntlich sehr leicht zerfällt, zersetzt sich (Gelhaar, l. c.) bei der Reaktionstemperatur unter Bildung von Chlorwasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser nach der Gleichung



Die hierbei gebildete Salzsäure kann ihrerseits mit noch nicht zerfallenem Ammoniumchlorat nach folgendem Schema reagieren:

Das Stickstoffsesquioxyd reagiert zu einem Teil mit dem nach Gleichung (1) gebildeten Chlor, wobei N₂O₅ entsteht. Beide Oxyde bilden dann die zugehörigen Säuren:Durch Zersetzung von HClO₃ und KClO₃ entstehen weiterhin noch Salzsäure, Sauerstoff und Kaliumchlorid.

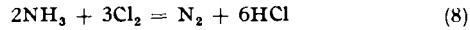
Mit Hilfe dieser Reaktionsgleichungen läßt sich ein mehr oder weniger befriedigendes Bild des gesamten Reaktionsmechanismus darstellen. Es soll dabei nicht übersehen werden, daß auch ein etwas anderes Schema den Versuchsergebnissen in gleicher Weise genügen kann. Das im Laufe der Reaktion entstehende Chlor [s. Gl. (1)] kann unmittelbar auf Ammoniak einwirken:



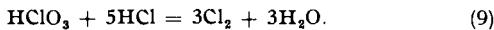
Dabei zerfällt der gebildete Chlorstickstoff sofort wieder gemäß



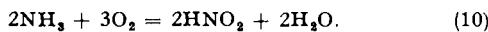
und die Bruttoreaktion nimmt folgende Form an:



Der hierdurch erhöhte Chlorbedarf gegenüber dem ersten Schema wird aus der Einwirkung von Salzsäure auf freie Chlorsäure vollauf gedeckt:

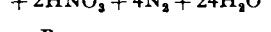
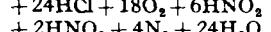
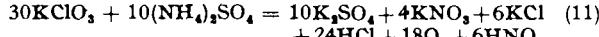
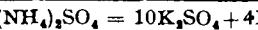
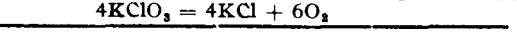
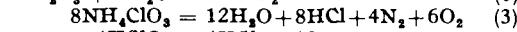
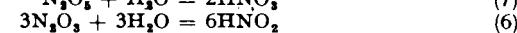
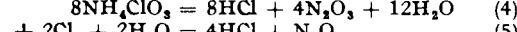
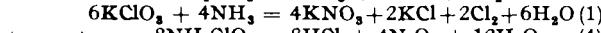
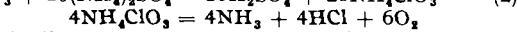
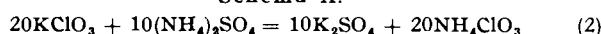


Das Auftreten der Stickstoffsauerstoffsäuren läßt sich unter diesen Voraussetzungen auf eine Verbrennung von Ammoniak durch naszierenden Sauerstoff, der sowohl durch Selbstzersetzung von Chlorsäure als auch von Kaliumchlorat gebildet wird, zurückführen:

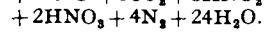
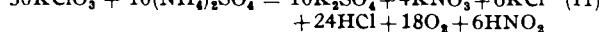
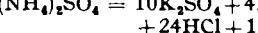
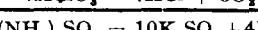
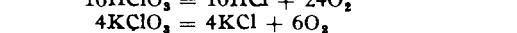
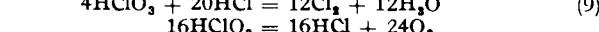
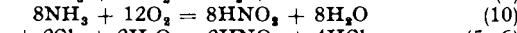
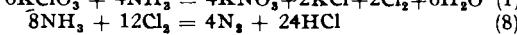
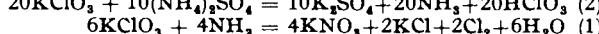


Der Gesamtvorgang der Reaktion zwischen Kaliumchlorat und Ammoniumsulfat nimmt nach diesen Darlegungen folgende Formen an, von denen die erste mit Schema A, die zweite mit Schema B bezeichnet sei.

Schema A.



Schema B.



Wie man sieht, stimmen die Bruttogleichungen beider Schemata völlig überein.

Vergleicht man nun die Versuchsergebnisse mit den Endgleichungen, so ergibt sich folgendes Bild:

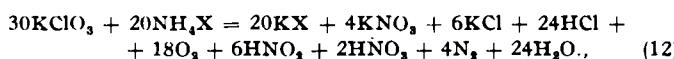
Tabelle 4.

	Berechnet n. Gleich. 11	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
	Mole	Mole	Mole	Mole
KClO ₃	30	30	30	30
(NH ₄) ₂ SO ₄	10	10,2	9,7	10,2
K ₂ SO ₄	10	9,8	9,8	10,2
KNO ₃	4	4,6	n. ermitt.	3,2
KCl	6	6,2	6,9	6,4
HCl	24	23,4	22,8	19,0
O ₂	18	12,9	14,3	22,6
HNO ₃	6	6,8	4,5	—
HNO ₂	2	1,7	n. ermitt.	4,3
N ₂	4	4,9	6,2	6,5
H ₂ O	24	28,5	n. ermitt.	22,6
Cl ₂	—	—	—	1,9

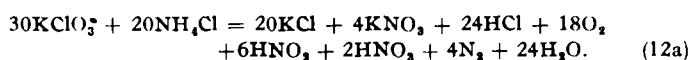
Diese Zusammenstellung zeigt, daß in großen Zügen der entwickelte Reaktionsmechanismus den tatsächlichen Verhältnissen nahekommt. Daß sich die Reaktion nur in großen Zügen durch die gegebene Gleichung darstellen läßt, geht aus Versuch 3 hervor. Hier fehlt die salpetrige Säure im Endprodukt, auch die Summe von salpetriger Säure und Salpetersäure entspricht nicht den Forderungen der Gleichung (11), obwohl die Stickstoffbilanz stimmt. Diese Tatsache läßt sich folgendermaßen erklären: Die Umsetzung des Ammoniaks gemäß Gleichung (8) und (10) ist zum größten Teil nach (8), und zwar an Stelle von 50% zu etwa 75% des Gesamtammoniaks verlaufen, daher im Einklang mit der Rechnung nur 50% der Gesamtstickstoffsäuren und 50% zu viel freier Stickstoff in den Endprodukten, zugleich vergrößerte Chlorwasserstoffproduktion gemäß (8), hierdurch Bildung von freiem Chlor laut (9) und Ersparnis an Sauerstoff infolge geringeren Verbrauchs nach (10). Die Ergebnisse des Versuchs 3 decken sich vollkommen mit diesen Überlegungen.

b) Umsetzung mit Chlorid.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf andere Ammoniumsalze führt zu der allgemeinen Gleichung:



wobei X ein Säureradikal bedeutet. Wendet man nun die Gleichung für Ammoniumchlorid an, so erhält man:



Einige mit Ammoniumchlorid ausgeführte Versuche ergaben jedoch Werte, die in verschiedenen Punkten von dem nach (12a) geforderten Reaktionsverlauf abweichen (Tab. 5).

Tabelle 5.

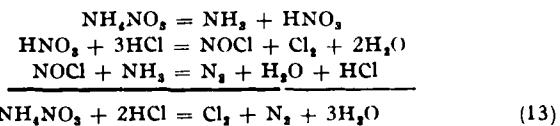
n.	Berechnet	Gefunden	
	Gleich. (12a) Millimol	Versuch 4 Millimol	Versuch 5 Millimol
KClO ₃	30	30	30
NH ₄ Cl	20	20,8	22
KCl	26	25,1	27,2
KNO ₃	4	5	3,6
HCl	24	16,8	14,8
O ₂	18	24,6	36,9
HNO ₂	6
HNO ₃	2	3,9	—
N ₂	4	6,3	9,3
H ₂ O	24	18,9	?
Cl ₂	0	27	4,0

Es fällt hierbei auf, daß im Sinne der Gleichung (12) ein Überschuß an Ammoniumchlorid umgesetzt wird; wie wirkt sich dieser in den Endprodukten aus? Während die Menge Kaliumchlorid und Kaliumnitrat den Erfordernissen der Gleichung (12a) im Mittel genügt, ist ein Überschuß von Sauerstoff und Stickstoff, ein Mangel an Salzsäure vorhanden, und außerdem tritt freies Chlor auf, während Salpetersäure in einem Falle überhaupt nicht, in anderen in zu großer Menge gebildet wurde. Die Erklärung für diese Abweichungen von dem erwarteten Ergebnis ist darin zu suchen, daß der aus dem Ammoniumchlorid stammende Chlorwasserstoff zunächst größere Mengen Chlor durch die Einwirkung auf Chlorsäure frei macht. Dieses gibt nach Gleichung (8) größere Mengen Stickstoff und Salzsäure. Durch deren Anwachsen wird gemäß (9) wiederum aus der Chlorsäure mehr Chlor — allerdings hauptsächlich auf Kosten der Salzsäure — frei gemacht, während zur Sauerstoffentwicklung entsprechend erhöhte Mengen Kaliumchlorat verfügbar werden. Das gelegentliche Fehlen von

Salpetersäure und salpetriger Säure in den Reaktionsprodukten scheint im übrigen darauf hinzudeuten, daß der Zerfall nach (4) zweifelhaft ist. Diese Vermutung wird bestärkt, wenn man berücksichtigt, daß bei Versagen der Gleichung (4) ein größerer Teil des Ammoniumchlorates im Schema A nach der Gleichung (3) zerfallen kann, wodurch sowohl eine größere Menge Sauerstoff als auch Stickstoff und Salzsäure entstehen, was mit den Versuchsergebnissen aus der Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Kaliumchlorat in Einklang steht. Daß salpetrige Säure in den Reaktionsprodukten, in denen freies Chlor vorhanden ist, fehlt, dürfte nicht weiter verwunderlich sein.

c) Umsetzung mit Nitrat.

Bei den Versuchen mit Ammoniumnitrat liegt das Verhältnis der reagierenden Moleküle Chlorat : Nitrat ungefähr bei 1 : 1, in den Reaktionsprodukten ist ein erheblicher Mangel an Salzsäure, ein Überschuß an Stickstoff und eine ziemlich große Menge freies Chlor vorhanden — alles verglichen mit der Gleichung (12). In welchem Verhältnis auch die Ausgangsstoffe gemischt werden, immer reagiert auf ein Molekül Nitrat nahezu ein Molekül Chlorat. Das legt den Schluß nahe, daß das überschüssige Nitrat die nach der Hauptreaktion gebildete Salzsäure oxydiert. Der dabei stattfindende Vorgang könnte folgendermaßen aussehen:



Addiert man (13) zu der auf Nitrat abgestimmten Gleichung (12), so erhält man ein qualitativ mit den Versuchen übereinstimmendes Ergebnis, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt:

Tabelle 6.

	KClO ₃	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	HCl	O ₂	KCl	HNO ₃	N ₂	Cl ₂
Theor.	30	28	24	8	15	6	8	12	10
Vers. 1	30	28	28	3	—	—	7,5	7,5	12
Vers. 2	30	28	25,5	—	—	6,3	12,3	—	11
Vers. 3	30	26	25	8,3	—	—	—	—	10
Vers. 4	30	30	29	14	—	—	—	—	10

An den Stellen, die nur Striche enthalten, ist eine quantitative Untersuchung auf die betreffende Substanz nicht erfolgt.

Zusammenfassung.

Gemische von Kaliumchlorat mit Ammoniumsalzen und verwandten Stoffen reagieren außerordentlich lebhaft miteinander. Es handelt sich dabei offenbar um einen ziemlich verwickelten Prozeß nebeneinander verlaufender und kettenartig verknüpfter Reaktionen, dessen Deutung mit Hilfe der entwickelten Gleichung (12) in den Grundzügen möglich ist. Durch die große Reaktionsfähigkeit der Chlorsäure sind gewisse additive Berichtigungen — je nach der an das Ammoniak gebundenen Säure — erforderlich. In welcher Weise diese zu erfolgen haben, wird an Beispielen gezeigt.

Für bereitwillige Unterstützung und fördernde Anregung habe ich Herrn Direktor Dr.-Ing. Ramstetter meinen besten Dank abzustatten. Den Analytikern Herrn K. Alslabien und W. Lehmann danke ich für verständnisvolle Mitarbeit.

[A. 36.]