

im allgemeinen entschieden vorzuziehen seien (l. c. S. 926); man wird ihm nur darin beipflichten, dass voraussichtlich gewisse Farbstoffe dem Oxonium- und Thionium-Typus und andere dem Ammoniumtypus entsprechen dürften, was durchaus meinen Anschauungen entspricht, wonach das negative Radical stets an der positivsten Stelle des Moleküls fixirt wird. Sollte Hrn. Kehrmann durch seine von mir in vollem Umfang anerkannten, schönen, experimentellen Untersuchungen der oben mit Recht geforderte Nachweis gelingen, so würde ich bereitwilligst auch seine Formeln für die Methylenblau-Farbstoffe annehmen; denn mein Einspruch bezieht sich, wie wohl auch der von O. Fischer und E. Hepp, nur darauf, dass nicht eine ältere, durch alle Thatachen gut fundirte Auffassung durch eine neue, bisher weniger wahrscheinliche verdrängt werden darf. Dieser Einspruch ist auch jetzt noch voll berechtigt, sodass ich auf untergeordnete Meinungs-Differenzen¹⁾ nicht einzugehen brauche.

204. Otto Schmidt und Rudolf Böcker: Ueber die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffsauerstoffverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. März 1906.)

Die Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche in Form von Salpetersäure und salpetriger Säure in der chemischen Grossindustrie und als Salpeter in der Landwirthschaft in gewaltiger Menge verbraucht werden, entstammen bekanntlich fast ausschliesslich den grossen Salpeterlagern Südamerikas, deren Vorrath nahezu erschöpft

1) Für die einzige thatsächliche Differenz, dass Anilidophenazthioniumchlorid nach Kehrmann leicht, nach meinen Beobachtungen schwer in Wasser löslich ist, bringt Ersterer jetzt die Aufklärung; er giebt an (l. c. S. 920), dass das Salz leicht löslich ist, »wenn man dafür sorgt, dass das Wasser $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des angewendeten Farbstoffs an freier Salzsäure enthält«. Das Salz löst sich also, klarer ausgedrückt, leicht nur in angesäuertem Wasser, nicht aber in reinem Wasser, worin ich es für Leitfähigkeitsbestimmungen natürlich lösen musste. Somit bleibt meine Angabe richtig. Und wenn Hr. Kehrmann S. 921 sagt, wie ich seine Angabe als unrichtig bezeichnen könne, sei ihm nicht verständlich, so muss ich darauf erwidern, dass es mir nicht verständlich ist, wie man bei Löslichkeitsbestimmungen reines und angesäuertes Wasser identificiren kann.

ist¹⁾). In dem Bestreben, Stickstoffsauerstoffverbindungen synthetisch darzustellen, hat man bisher zwei Wege eingeschlagen: Die Verbrennung von Luftstickstoff im elektrischen Flammenbogen und die Oxydation von Ammoniak mit Hülfe von Contactsubstanzen. Während die erste Methode bereits mit Erfolg im Grossen in Norwegen ausgeführt wird²⁾, hat die zweite unseres Wissens bisher eine Anwendung in der Grossindustrie nicht gefunden, trotzdem die chemische Industrie in Deutschland in den Steinkohlen eine vorläufig unerschöpfliche Quelle von Ammoniak besitzt und zur Ausführung der ersten Methode, der Verbrennung des Luftstickstoffes, in Deutschland genügend billige Wasserkräfte nur an wenigen Stellen zur Verfügung stehen.

Da für die Frage nach der Brauchbarkeit der zweiten Methode die Feststellung des Reactionsverlaufes und der Ausbeuteverhältnisse von grosser Bedeutung ist, so erschien es von Interesse, diese schon seit fast 70 Jahren bekannte Reaction nochmals zu studiren, da die älteren Arbeiten diese wichtigen Fragen meist ungeklärt lassen.

Die Oxydation von Ammoniak durch freien Sauerstoff mit Hülfe von Contactsubstanzen wurde eingehend zuerst von Kublmann 1839 studiert³⁾), der Platin als Contactsubstanz, Luft als Oxydationsmittel verwandte und Salpetersäure und Untersalpetersäure als Endproducte erhielt. Späterhin sind von zahlreichen anderen Forschern eine Reihe von Metallen, Oxyden und Verbindungen als Contactsubstanzen vorgeschlagen worden⁴⁾). In letzter Zeit hat W. Ostwald⁵⁾ die Oxydation von Ammoniak mit freiem Sauerstoff zur Salpetersäure studirt, doch sind die meisten der von ihm vorgeschlagenen⁶⁾ Contactsubstanzen, besonders Platin, schon früher benutzt worden. Nach dem Verfahren von Fr. Bayer & Cie.⁷⁾ wird durch Oxydation von Ammoniak durch Luft oder Sauerstoff bei Gegenwart von Pyrit unter bestimmten Bedingungen salpetrige Säure erhalten.

Ueber die Ausbeuteverhältnisse sind in den meisten älteren Arbeiten genauere Angaben nicht zu finden. Nur Schwarz gibt an⁸⁾,

¹⁾ Chem. Ind. 27, 29 [1904].

²⁾ O. N. Witt, Das neue technisch-chemische Institut der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin. Berlin, Weidmann 1906, S. 10 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 29, 281.

⁴⁾ Vergl. die Literaturzusammenstellung in Dammer, Anorg. Chem. 2, I, 53.

⁵⁾ Engl. Pat. 698, 1903.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1903, I, 457 (Auszug). Das Original war im Buchhandel nicht mehr erhältlich.

⁷⁾ Fr. Pat. 335229, 27. August. 1903. Chem.-Ztg. 1904, I, 531. D. R.-P. 168272.

⁸⁾ Dingler's Polyt. Journ. 218, 219.

dass er bei Verwendung von Natriummanganat als Contactsubstanz etwa 60 pCt. des angewandten Ammoniaks als Salpetersäure erhalten habe.

Als Reactionsproducte wurden erhalten: Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetrige Säure; über den Reactionsmechanismus sind ebenfalls genauere Mittheilungen nicht gemacht worden.

Ich habe deshalb die Reaction nach diesen beiden Richtungen hin in Gemeinschaft mit meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Böcker untersucht. Als Contactsubstanz wurden Platin und Platinasbest verwandt. Als Mittel einer grösseren Versuchsreihe erhielten wir 75—76 pCt. des angewandten Ammoniaks an Stickstoffsauerstoffverbindungen, in vielen Fällen über 80 pCt. Es hat sich gezeigt, dass das erste Reactionsproduct wie bei der Verbrennung des Luftstickstoffes Stickoxyd ist; in einigen Fällen gelang es, dieses bei sofortiger Absorption fast quantitativ als solches zu fassen. In den meisten Fällen wurde das Stickoxyd jedoch auch bei rascher Absorption durch den überschüssigen Sauerstoff sogleich weiter in Salpetrigsäureanhydrid verwandelt, dessen Menge meist etwa 80—90 pCt. der Gesamtoxydationsproducte darstellte; der Rest war Salpetersäure¹⁾.

Aus den obigen Angaben über die Ausbeuteverhältnisse ergibt sich, dass bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen eine gewinnbringende Darstellung der Salpetersäure aus Ammoniak nach Ostwald's Vorschlag nicht möglich ist. Es erscheint dies auch bei erheblicher Verbesserung der Ausbeute bei den gegenwärtigen Preisen für Salpeter nicht wahrscheinlich.

Dagegen erscheint eine gewinnbringende Darstellung von salpetriger Säure aus Ammoniak nach dem Vorschlage von Fr. Bayer & Cie. nicht ausgeschlossen. Die Ausbeuteverhältnisse sind gute, und der Stickstoff im salpetrigsauren Alkali oder Erdalkali kostet ungefähr dreimal soviel, wie der des Ammoniaks. Wo daher der Technik billiges Ammoniak, z. B. in Form von Gaswasser, zur Verfügung steht, erscheint die Möglichkeit einer technischen Darstellung von Salzen der salpetrigen Säure aus Ammoniak vorhanden.

Experimenteller Theil.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoffsauerstoffverbindungen wurde in der ersten Versuchsreihe in einer im Verbrennungsöfen liegenden, mit Kahlbaum'schem Platinasbest gefüllten Verbrennungsrohre ausgeführt. Der Sauerstoff oder die Luft entstammte einem Gasometer. Das Gas ging zunächst durch eine gemessene $\frac{1}{10}\text{-n}$. Ammoniaklösung, die im Wasserbade

¹⁾ Die obigen Beobachtungen über das Verhalten des Stickoxydes stimmen mit denen von Raschig (Zeitschr. für angew. Chem. 17, 1777) überein.

auf 70—90° erwärmt wurde, und nahm unter diesen Verhältnissen die nöthige Menge Ammoniak mit, das in der Röhre bei schwacher Rothgluth verbrannt wurde. Das Ableitungsende der Verbrennungsrohre war ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und tauchte direct in ein Absorptionskölbchen nach Fresenius, das mit 50 ccm Natronlauge 1:4 beschickt war und an das sich ein zweites, in gleicher Weise beschicktes Kölbchen anschloss, dahinter befand sich ein kleines Absorptionsfläschchen mit Diphenylaminschwefelsäure zur Controlle der völligen Absorption der Stickoxyde. Eine völlige Absorption der Stickoxyde ist sehr schwierig; fast stets trat geringe Bläbung der Diphenylaminlösung ein. Der Gasstrom wurde so geregelt, dass während der Versuchsdauer (1—2 Stunden) 4 L Luft oder Sauerstoff durch das Apparatesystem strömten. Nach Beendigung des Versuches wurde die Ammoniaklösung ausgeschaltet, die Stickoxyde im Rohr in die Absorptionsgefässe übergetrieben, durch Abnahme des Titers der Ammoniaklösung der Ammoniakverbrauch, dann in einem aliquoten Theile der Absorptionsflüssigkeit der Gehalt an Stickstoffsauerstoffverbindungen (Natrium-Nitrit und -Nitrat) durch Ueberführung in Ammoniak nach Devarda, in einem anderen Theile die Menge der salpetrigen Säure durch Oxydation mit Permanganat bestimmt.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde statt des zweiten Absorptionskölbchens mit Kalilauge ein Zehnkugelrohr mit 100 ccm angesäuertem $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat eingeschaltet; es wurde mit Luft oxydiert, die aspirirt wurde, die übrigen Verhältnisse waren dieselben wie oben. Nach Beendigung des Versuches wurde die Alkalität der vorgelegten Lauge abgestumpft, die saure Permanganatlösung zugefügt und aus der Titerabnahme der Permanganatlösung die Menge des zur Oxydation der Stickoxyde verbrauchten Sauerstoffes bestimmt. Die Gesamtmenge der Stickstoffsauerstoffverbindungen wurde nach der Oxydation durch Ueberführung in Ammoniak nach Devarda bestimmt. Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes wurde auf salpetrige Säure berechnet. Es ergab sich in zwei Fällen, dass mehr Sauerstoff verbraucht worden war, als nöthig gewesen wäre, um alle als Salpetrigsäureanhydrid vorhandenen Stickstoffsauerstoffverbindungen in Salpetersäure überzuführen. Diese Stickstoffsauerstoffverbindungen waren demnach zum Theil als Stickoxyd vorhanden; bei dem Versuche XIII bestanden sie fast völlig aus Stickoxyd.

Bei der dritten Versuchsreihe wurde das Luft-Ammoniak-Gemisch durch eine im Innern des Verbrennungsrohres liegende Platinspirale erhitzt, die durch einen elektrischen Strom von $3\frac{1}{2}$ Amp. und 85 Volt zur eben gerade sichtbaren Rothgluth erwärmt wurde. Als Absorptionsflüssigkeit wurde, wie bei der ersten Versuchsreihe, Alkalilauge verwandt. Leider war der hier verwandte, vollkommen aus Glas gefertigte Apparat sehr zerbrechlich, sodass nur wenige Versuche ausgeführt werden konnten. Die beiden, bei genau gleichen Temperaturverhältnissen ausgeführten Versuche zeigen vorzügliche Uebereinstimmung in den erzielten Ausbeuten. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass die Schwankungen in den Ausbeuten bei den im Verbrennungsofen ausgeführten Versuchen auf Temperaturschwankungen zurückzuführen sind. Das Temperatuoptimum scheint nach dem Ergebniss dieser Versuche bei der Temperatur der bei Tageslicht eben sichtbaren Rothgluth zu liegen. Bei höherer Temperatur fiel die Ausbeute.

I. Versuchsreihe.

a) Unter Verwendung von Sauerstoff.

Versuch No.	Verbraucht NH_3	Zurück nach der Red. NH_3	Demnach oxydirt	Verbraucht MnO_4K	Hieraus berechnet HNO_2
I	20.89	13.50	64.62	23.72	87.82
II	41.45	31.90	75.77	39.72	62.26
III	33.20	25.74	77.53	47.22	91.72
IV	41.69	26.34	63.17	38.22	72.55

Im Mittel wurden 70.3 pCt. Ammoniak in Stickstoffsauerstoffverbindungen übergeführt.

b) Unter Verwendung von Luft.

V	53.40	39.83	74.60	59.42	74.59
VI	51.16	40.73	79.77	63.52	76.20
VII	11.03	7.38	66.91	11.78	79.81
VIII	74.74	57.11	76.42	93.32	81.70

Die Ausbeute an Stickstoffsauerstoffverbindungen betrug im Mittel 74.43 pCt

2. Versuchsreihe.

Versuch No.	Verbraucht NH_3	Zurück nach der Red. NH_3	Demnach oxydirt	Verbraucht MnO_4K	Hieraus berechnet HNO_2
IX	13.07	10.13	70.62	8.79	43.39
X	22.63	18.45	81.53	34.94	94.69
XI	33.72	28.36	84.10	69.26	122.10
XII	49.04	32.63	66.54	60.22	92.28
XIII	16.41	12.55	70.08	35.84	143.18

Im Mittel wurden 74.57 pCt. Ammoniak in Stickstoffsauerstoffverbindungen übergeführt.

3. Versuchsreihe.

Versuch No.	Verbraucht NH_3	Zurück nach der Red. NH_3	Demnach oxydirt	Verbraucht MnO_4K	Hieraus berechnet HNO_2
XIV	52.52	42.86	81.61	60.42	70.49
XV	77.13	61.08	79.29	92.22	75.49

Die Ausbeute an Stickstoffsauerstoffverbindungen betrug im Mittel 80.45 pCt. Verwandt wurde Luft. Bei höherer Temperatur (Volt = 110, Amp. = $3\frac{1}{2}$) betrug die Ausbeute nur 65.18 pCt.