

Als Beispiel wurde *p*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid analysiert: 0.2558 g Sbst.: 27.0 ccm N (20°, 758 mm).



Ber. N 12.92. Gef. N 12.3.

Dichte-Messungen: 0.8844 g *p*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.4266 g verdrängt. Petroleum; 0.6568 g *m*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.3188 g verdrängt. Petroleum; 1.5446 g *o*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.7333 g verdrängt. Petroleum.

$$\text{p-Verb.: } d_4^{25} = 1.66; \text{ m-Verb.: } d_4^{25} = 1.66; \text{ o-Verb.: } d_4^{25} = 1.69.$$

Die Zersetzung der *p*-Verbindung führte zu *p*-Fluor-nitro-benzol, das in befriedigender Ausbeute erhalten wurde. Im übrigen wird die Zersetzung der Diazoniumborfluoride mit Nitrogruppen wie auch anderer weiter bearbeitet.

Hannover, Techn. Hochschule, Institut für organ. Chemie und Institut für anorgan. Chemie.

220. K. A. Hofmann: Über die Oxydation von Ammoniak zu Salpeter an alkalischen Oberflächen.

(Gemeinsam mit K. Leschewski, W. Lemme, Helene Galotti, K. Mayen, W. Gundelach.)

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1927.)

Es ist von uns¹⁾ gezeigt worden, daß der in Nitriden, Cyaniden, Cyanaten, Cyan-amiden gebundene Stickstoff durch molekularen Sauerstoff bei Temperaturen, die weit unterhalb Rotglut liegen, ohne Verlust zu Nitrit und Nitrat oxydiert werden kann, wenn alkalisch reagierende Stoffe zugegen sind. Insbesondere das Ammoniak läßt sich bei mäßigem Luft-Überschuß an Natronkalk schon unterhalb 310° vollständig in Nitrit-Nitrat überführen, und zwar mit sehr großer, praktisch ausreichender Geschwindigkeit, wenn Aktivatoren in geringer Menge dem Natronkalk zugesetzt werden. Als solche können sehr verschiedenartige Stoffe, wie Nickel, Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Silber, Blei als Oxyde und Metalle dienen, und diese Zusätze wirken je nach Strömungs-Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentrations-Verhältnis von NH₃: O₂ mit verschiedener Stärke, so daß eine allgemein gültige Reihenfolge ihrer Wirksamkeit sich nicht aufstellen läßt. Zudem sind Gemische z. B. von Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd viel wirksamer als die einzelnen Zusätze.

Schon hieraus folgt, daß die Nitrit-Nitrat-Bildung nicht von dem aktivierenden Zusatz dirigiert wird, sondern von der alkalischen Oberfläche. Stumpft man diese durch Kohlensäure ab, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur (von z. B. 350°) um 30%, und es treten dann auch, zumal oberhalb 380°, merkliche Verluste auf, indem das Ammoniak nicht mehr glatt zu Nitrit-Nitrat, sondern auch zu Stickstoff oxydiert wird.

Den Beweis dafür, daß die freie alkalische Oberfläche und nicht die aktivierenden Zusätze den nützlichen Verlauf der Ammoniak-Oxydation bestimmen, konnten wir durch räumliche Trennung der beiden Faktoren liefern. Läßt man nämlich das Ammoniak-Luft-Gemisch bei 300—350° durch eine

¹⁾ B. 59, 204 [1926]. Patent-Anmeldung H 10.4826.

dünne Schicht von Nickeloxyd hindurch zum Natronkalk treten, so verschwinden NH_3 und O_2 im Volumverhältnis von 1 : 1 bis 1.12 mit kaum mehr als 10-proz. Nitrit-Ausbeute, während ein inniges Gemisch von Natronkalk und Nickeloxyd (200 : 1) das NH_3 mit O_2 glatt nach dem Volum-Verhältnis 1 : 2 zu Nitrat vereinigt; das heißt: es entsteht zunächst Nitrit, das aber schon unterhalb 300° schnell in Nitrat übergeht. Natronkalk ohne Nickeloxyd wirkt ebenso wie das Gemisch, aber bei gleicher Fläche und Temperatur bedeutend langsamer. Dabei wird das Verhältnis, in dem NH_3 und O_2 sich umsetzen, nämlich etwa 1 : 1 für Nickeloxyd allein und 1 : 2 für Natronkalk, sowie für diesen gemischt mit Nickeloxyd, von dem Konzentrations-Verhältnis $[\text{NH}_3] : [\text{O}_2]$ im zugeführten Gasstrom und von der Temperatur innerhalb 300–400° verhältnismäßig wenig beeinflußt, weil bei diesen niederen Temperaturen die Reaktion zwischen NH_3 und O_2 keineswegs im Gasraume, sondern nur in der adsorbierenden Oberfläche stattfindet.

Ob der Umsatz nach 1. $\text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 \rightarrow$ Nitrat-Bildung, oder nach 2. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$ nutzloser Zerfall, erfolgt, dies wird, wie gesagt, unterhalb 400° vom Alkalitätsgrad der Oberfläche entscheidend bestimmt, indem z. B. Natronkalk lediglich nach 1. dirigiert, Nickeloxyd für sich allein aber fast ganz nach 2. hin wirkt.

Die Beschleunigung des Umsatzes nach 1. am Natronkalk durch geringe Zusätze von Nickeloxyd, Kupferoxyd usw. (siehe oben) kann nach den Vorhergehenden nicht auf einer wesentlichen Änderung im Mechanismus der Reaktion zwischen Ammoniak und Sauerstoff beruhen, und die aktivierten Zusätze können demgemäß nicht als Sauerstoff-Überträger wirken. Denn in diesem Falle müßten sie durch sehr bedeutende (z. B. bei NiO , MnO_2 , Fe_2O_3) Verminderung der Energie des freien Sauerstoffs den Vorgang nach 1. oder 2. oder in sonstiger Richtung entscheidend beeinflussen.

Dies geschieht aber nur, wenn solche Oxyde ohne Zutritt von freiem Sauerstoff oder Ammoniak unter Abgabe ihres gebundenen Sauerstoffs oxydieren.

Mischt man hierfür reichlich genügende Mengen NiO oder CuO mit Natronkalk und leitet mit Stickstoff (30 : 1) verdünntes Ammoniak bei 380° zu, so wird fast alles Ammoniak nutzlos abgebaut, und nur bei CuO entstehen wenige Prozente von der möglichen Nitrat-Ausbeute. Auch das sonst kräftig oxydierende Gemisch von Calciumplumbit und Calciummanganit nach G. Kaßner gibt so nur 21% der möglichen Nitrat-Ausbeute.

Wenn man aber freien Sauerstoff zutreten läßt, so steigen die Nitrat-Ausbeuten, und sie erreichen bei fast reinen, nur mit geringen Zusätzen von NiO , CuO , MnO_2 , Ag usw. aktivierte Natronkalk-Flächen unter 400° bis zu 100% der aus dem verbrauchten NH_3 berechneten Menge. Zusätze von mehr als 5% wirken ungünstiger, und zwar ganz besonders, wenn sie, wie PbO_2 oder MnO_2 , durch Alkali-Bindung die Alkalität der Oberfläche vermindern.

Grundbedingungen für unsere, der natürlichen Nitrifizierung ähnliche Salpeter-Bildung aus Ammoniak sind demnach alkalische Oberflächen und freier Sauerstoff mit seiner maximalen Oxydations-Energie.

Als erstes faßbares Produkt erscheint dabei Nitrit nach der rein stöchiometrischen Gleichung: $2 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 + 2 \text{NaOH} = 2 \text{NO}_2\text{Na} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Weil die Bildungswärme von NaNO_2 , aus NH_3 , O_2 , NaOH bei 300° etwa 78 Cal. beträgt, ist der von uns nachgewiesene glatte Umsatz zwar

thermochemisch begründet, aber es ist kinetisch undenkbar, daß der Umsatz zwischen einer so großen Zahl von Molekülen sich in einer Stufe vollzieht. Nimmt man aber Zwischenstufen an, dann wird es zunächst nicht verständlich, warum auf dem Weg von NH_3 zu NO_2Na sich keine Gelegenheit finden soll für die Bildung von N_2 aus abgebauten NH_3 -Molekülen.

Als Zwischenstufe bei der technischen Ammoniak-Verbrennung zu Stickoxyd nehmen Max Bodenstein und L. Andrusow²⁾ das sehr unbeständige Nitroxyl HNO an, das nach der molekularen einfachsten Gleichung: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht und bei ausreichenden Sauerstoff-Mengen weiterhin Salpetersäure: $\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO}_3\text{H}$ bzw. deren thermische Spaltprodukte NO , H_2O , O_2 liefert. Weil am Nickelkontakt (ohne Alkali) bei $300-400^\circ$ NH_3 und O_2 im Verhältnis von 1:1 bis 1:1.2 reagieren, wie wir gefunden haben, erscheint es uns sehr wahrscheinlich, daß auch hier zunächst das Nitroxyl entsteht, das dann aber größtenteils nutzlos in H_2O , N_2 , O_2 bzw. in H_2O , N_2O zerfällt.

Bei unserer Ammoniak-Oxydation an alkalischen Oberflächen muß aber eine andere Zwischenstufe auftreten; denn Nitroxyl müßte mit dem molekularen O_2 unmittelbar Nitrat geben und nicht zunächst Nitrit, dessen vorläufige, dem Nitrat vorausgehende Bildung wir stets nachweisen konnten. Setzt man nämlich die alkalische Ammoniak-Luft-Reaktion auf gewöhnliche Zimmer-Temperatur herab, oder läßt man das schneller oxydierbare Natriumamid im trocknen Sauerstoff bei 150° reagieren, so entsteht nicht das dem Nitroxyl jedenfalls nahe verwandte Hyponitrit $\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2$ und auch fast kein Nitrat, sondern nur Nitrit.

Das Zwischenprodukt dieser Ammoniak-Oxydation muß demnach so beschaffen sein, daß es mit O_2 glatt Nitrit gibt, und dies ist nur für die Imidgruppe $\text{HN}\dots$ möglich.

Auch F. Raschig³⁾ nimmt an, daß die Ammoniak-Verbrennung bei Sauerstoff-Mangel primär nach der Gleichung: $2 \text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ verläuft, wobei allerdings das Diimid sofort in N_2 und H_2 zerfällt. Wir fanden aber, daß eine in Luft brennende Wasserstoff-Ammoniak-Flamme beim Abschrecken an Eis bzw. auf Eis liegenden Drahtnetzen sehr verschiedene Mengen von höheren Stickoxyden gibt, je nachdem man dem Eis freies Alkali, Bicarbonat oder Schwefelsäure zusetzt. Alkali wirkt sehr günstig, Säure sehr nachteilig. Wir schließen daraus, daß in der überschüssigen Wasserstoff und Ammoniak enthaltenden Flamme ein sauerstoff-freies, labiles Zwischenprodukt entsteht, das an saurer Eisfläche nutzlos zerfällt, an alkalischer aber mit dem dort gelösten Sauerstoff glatt weiteroxydiert wird zu Nitrit.

Auch dies führt zur Annahme, daß primär die Imidgruppe aus dem Ammoniak bloßgelegt wird, die aber von der alkalischen Oberfläche so lange stabilisiert wird, daß die Reaktion $\text{HN}\dots\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{Na}$ dem Zerfall der HN -Gruppe in N_2 und H_2 vorausseilen kann.

Als stärkste Stütze für unsere Ansicht, daß die Nitrit-Bildung aus Ammoniak-Luft an alkalischen Oberflächen in den zwei Stufen: 1. $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2 \text{HN}\dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ und 2. $\text{HN}\dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ verläuft, können wir den Nachweis erbringen, daß bei Mischungs-

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 166ff. [1927].

³⁾ Schwefel- und Stickstoff-Studien, Verlag Chemie [1924], S. 222.

verhältnissen von 1 Mol. NH_3 -Gas auf 1—10 Vol. Luft in dem Endgas bis über 3% freier Wasserstoff, und zwar durchschnittlich etwa 1 H_2 auf 10 Mol. verbrauchtes NH_3 , auftreten, bei Temperaturen unter 320° , wo die thermische Spaltung von NH_3 als verschwindend klein gefunden wurde.

Diese auffallende Tatsache, daß durch Sauerstoff aus dem Ammoniak Wasserstoff frei gemacht wird, und zwar, wie obige Mol-Verhältnisse zeigen, infolge einer Nebenreaktion, erklärt sich zwangslös durch unseren obigen Reaktionsverlauf. Die nach 1. bloßgelegte Imidgruppe $\text{HN}\dots$ reagiert zwar sehr schnell weiter nach 2.; wenn aber der Sauerstoff mangelt, dann zerfällt sie nach: $2 \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H}_2$.

Durch die Annahme der primären Imid-Bildung aus Ammoniak und Sauerstoff an alkalischen Oberflächen wird auch die unverkennbare Analogie unserer Ammoniak-Oxydation mit der hier am Schluß beschriebenen Oxydation von Natrium-azid, Natrium-amid, Hydroxylamin durch molekularen Sauerstoff evident. Die Vorgänge der Nitrit-Bildung aus Natrium-azid $\text{NaN}\dots\text{N}_2 + \text{O}_2$, aus Natriumamid $\text{NaN}\dots\text{H}_2 + \text{O}_2$, aus Ammoniak $\text{HN}\dots\text{H}_2 + \text{O}_2$, aus Hydroxylamin $\text{HN}\dots(\text{HOH}) + \text{O}_2$ verlaufen durchaus parallel und werden von derselben Kraft getrieben, mit der der Imid-Rest O_2 bindet.

Dieser Vorgang verläuft sehr energisch und mit großer Geschwindigkeit, so daß er keiner Aktivierung oder Beschleunigung bedarf. Sauerstoff-übertragende Oxyde irgend welcher Art können hier nur schaden, indem sie die freie Energie des Sauerstoffs herabdrücken und durch atomweise Zuteilung von Sauerstoff an den Imid-Rest diesen größtenteils nutzlos oxydieren, z. B. nach $2 \text{HN} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dagegen hat der freie molekulare O_2 nicht nur das höhere Oxydationspotential vor den oxydischen Überträgern voraus, sondern auch die stöchiometrisch richtige Zusammensetzung, um mit einem Zuge aus dem labilen Imid-Rest das stabile Nitrit aufzubauen, wodurch die verlustbringende Zone zwischen dem Abbau des Ammoniaks und dem Aufbau des Nitrits übersprungen wird. Die Förderung, d. h. die zeitliche Beschleunigung, der Nitrifizierung von Ammoniak an den alkalischen Oberflächen durch Zusätze von NiO , CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 , Ag usw. beschränkt sich auf den ersten Teil der Reaktion 1. $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2 \text{HN}\dots + 2 \text{H}_2\text{O}$, und sie kann in sehr verschiedener Weise, z. B. durch Verstärkung der Adsorption, durch beginnende Dehydrierung, durch Sauerstoff-Aktivierung usw., geschehen, woraus sich die Mannigfaltigkeit der aktivierenden Zusätze und ihr von Temperatur, Konzentration, Strömungs-Geschwindigkeit abhängiger Wirkungsgrad erklärt. Der zweite Gang, nämlich die Oxydation von Imid zu Nitrit, bedarf keiner Aktivierung. Erfolgt der erste Gang, die Freilegung der Imidgruppe, von selbst mit ausreichender Geschwindigkeit, wie bei NaN_3 , $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ durch Selbstzerfall oder bei NaNH_2 durch Autoxydation, dann sind aktiverende Zusätze für den Übergang in Nitrit und Nitrat überflüssig bzw. nachteilig.

Beschreibung der Versuche.

I. Nitrit-Bildung mit der abgeschreckten $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -Flamme.

Die aus einem engen Quarzrohr brennende Flamme wurde senkrecht nach unten auf zerkleinertes Eis geleitet, das auf einer Porzellan-Nütsche ausgebreitet war. Die Flammengase und das Schmelzwasser wurden in eine

Flasche gesaugt und hierin nach 30 Min. langer Brenndauer die Produkte^{3a)} bestimmt:

1. 1 kg Eis mit 20 g NaHCO₃; verbraucht 10 1 H₂ + 2.2 1 NH₃-Gas, erhalten N-Oxyde = 0.0135 g NaNO₃. — 2. 1 kg Eis mit 20 g NaHCO₃; 10 1 H₂ + 1.5 1 NH₃-Gas, erhalten N-Oxyde = 0.0137 g NaNO₃. — 3. 1 kg Eis mit 10 g NaOH; verbraucht 12 1 H₂ + 2.0 1 NH₃-Gas, erhalten N-Oxyde = 0.0285 g NaNO₃. — 4. 1 kg Eis mit 10 g NaOH; verbraucht 10 1 H₂ + 4.2 1 NH₃-Gas, erhalten N-Oxyde = 0.0238 g NaNO₃. — 5. 1 kg Eis mit 20 ccm konz. SO₄H₂; verbraucht 10 1 H₂ + 3.8 1 NH₃-Gas, erhalten N-Oxyde = 0.012 g NaNO₃. — 6. 1 kg Eis mit 20 ccm konz. SO₄H₂; verbraucht 10 1 H₂ + 1.5 1 NH₃-Gas, erhalten N-Oxyde = 0.011 g NaNO₃.

Hierbei blieb stets viel NH₃ überschüssig, so daß bei 5. und 6. der Einfluß der Säure nicht zur vollen Geltung kommen konnte. Dennoch sieht man, daß die Säure die Ausbeute an höheren Stickoxyden stark vermindert, während Alkali diese Ausbeute erhöht. Das der Flamme entstammende Zwischenprodukt der Ammoniak-Oxydation gibt mit dem Sauerstoff des Schmelzwassers oder der daran hängenden Luftsicht höhere Stickoxyde in einem mit der Alkalität stark ansteigenden Maße. Bei dem großen NH₃-H₂-Überschuß in der Flamme muß das Zwischenprodukt sauerstoff-frei sein, und es kommt hierfür nur die HN...-Gruppe in Betracht, da freie N-Atome jedenfalls weit schwieriger entstehen werden als das Imid HN oder Diimid H₂N₂. Hyponitrit oder Hydrazin und Hydroxylamin konnten nicht nachgewiesen werden, was gleichfalls für die Annahme des Imids als Zwischenkörper spricht, da dieses nach Raschig in N₂ und H₂ zerfallen muß, soweit es nicht vom Sauerstoff oxydiert wird. Legt man auf das Eis Drahtnetze, so daß die Flamme an dem kalten Metallgewebe abgeschreckt wird, so wird hierdurch wohl die Bildung und die Zersetzung des Zwischenproduktes (Imid) beeinflußt, nicht aber seine Oxydation zu höheren Stickoxyden, weil ja der Sauerstoff erst unterhalb des Drahtnetzes in oder an der Fläche des schmelzenden Eises vorliegt. Kupfer und noch mehr Platin befördern die Bildung von Imid, während Nickel mit Hilfe des überschüssigen Wasserstoffs das Imid wieder zu Ammoniak reduziert.

7. Kupfernetz, 1 kg Eis mit 20 g NaHCO₃; verbraucht 15 1 H₂ + 2.3 1 NH₃, erhalten N-Oxyde = 0.051 g NaNO₃. — 8. Kupfernetz, 1 kg Eis mit 20 ccm SO₄H₂; verbraucht 15 1 H₂ + 2.3 1 NH₃, erhalten N-Oxyde = 0.017 g NaNO₃. — 9. Nickelnetz, 1 kg Eis mit 20 g NaHCO₃; verbraucht 12 1 H₂ + 1.3 1 NH₃, erhalten N-Oxyde = 0.002 g NaNO₃. — 10. Nickelnetz, 1 kg Eis mit 20 ccm SO₄H₂; verbraucht 12 1 H₂ + 1.3 1 NH₃, erhalten N-Oxyde = 0.001 g NaNO₃. — 11. Platinnetz, 1 kg Eis mit 20 g NaHCO₃; verbraucht 12 1 H₂ + 2.8 1 NH₃, erhalten N-Oxyde = 0.132 g NaNO₃. — 12. Platinnetz, 1 kg Eis mit 20 ccm SO₄H₂; verbraucht 12 1 H₂ + 2.8 1 NH₃, erhalten N-Oxyde = 0.066 g NaNO₃.

II. Wasserstoff-Abspaltung aus Ammoniak durch Sauerstoff am aktivierten Natronkalk.

Zu diesen Versuchen diente ein gläsernes U-Rohr⁴⁾, dessen einer Schenkel von 2 cm Weite auf einem Porzellan-Siebplättchen die zwischen Nickeldrahtnetz aufgeschichtete Kontaktmasse aus 8 g Natronkalk, 2 g Nickelcarbonat⁵⁾,

^{3a)} Nitrit und Nitrat wurden zusammen als Nitrat bestimmt.

⁴⁾ Abbildung siehe B. 58, 811 [1925].

⁵⁾ Der Zusatz an Nickelcarbonat war hier 20-mal so groß wie bei den sonstigen, auf Salpeter-Bildung abzielenden Versuchen, weil das Nickel die H₂-Abspaltung aus dem Ammoniak befördern sollte.

2 g porösen Tonscherben trug und in dieser das Thermometer, während der andere, nur 0.5 cm weite Schenkel das Gas zuführte. Dieses mußte so in dem 2 cm weiten Schenkel des senkrecht gestellten U-Rohres von unten nach oben die Substanz durchdringen, um dann außerhalb des Rohres in die Vorlagen zu gelangen.

Die Menge des zutretenden Gases und des Ammoniaks war durch Parallelversuche bekannt, das unzersetzt den Kontakt verlassende Ammoniak wurde in den Vorlagen bestimmt. Nach 5-stdg. Versuchsdauer wurden aus den Vorlagen Gasproben entnommen, der Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol und der Wasserstoff in der Chlorat-Pipette⁶⁾ bestimmt. Diese Methode ist nicht nur viel bequemer und einfacher, sondern auch viel zuverlässiger als alle anderen, zumal wenn es sich, wie hier, darum handelt, Bruchteile von Prozenten H₂ neben N₂ einwandfrei zu ermitteln.

Um möglichst hohe Prozentgehalte an H₂ zu bekommen, wurde die Geschwindigkeit des das NH₃ zuführenden Gases niedrig gehalten, zu meistens 1 Gas in 2.5 Stdn.

1. Zugeleitetes Gas aus gleichen Vol. N₂ und NH₃.

T 410°,	austretendes Gas enthält 25 % H ₂ neben N ₂ , Zerfall 1:5.
T 372°,	" " 12 % " " " 1:16.
T 332°,	" " 4.2 % " " " 1:44.
T 318°,	" " Null " " " Null.

Unter Zerfall ist hier zu verstehen: Volumen des zerfallenen NH₃, dividiert durch Volumen des erhalten gebliebenen NH₃. Da am Natronkalk allein auch bei 375° kein H₂ auftritt, muß man dem aus dem Nickelcarbonat durch das Ammoniak entstandenen Nickel⁷⁾ diesen dehydrierenden Abbau des Ammoniaks zuschreiben. Unterhalb 325° etwa wird diese NH₃-Spaltung durch das Nickel unmerklich; dennoch tritt bis herab zu 293° reichlich H₂ aus, wenn man das Ammoniak nicht mit Stickstoff, sondern mit Luft gemischt zuführt, siehe unter 2.

Bei weitergehender Verdünnung mit Stickstoff: 1 Vol. NH₃-Gas auf 22.3 Vol. N₂ wurde der Zerfall des NH₃ in einem weiteren Temperaturgebiet noch ermittelt als Grundlage für Versuche, die später Erwähnung finden werden.

An obigem Kontakt werden bei einer Strömung von 2.5 l/Stde. vom gesamten zugeführten NH₃ zersetzt bei 350° = 4 %, 400° = 6.6 %, 430° = 8.7 %, 450° = 13 %.

2. Zugeleitetes Gas aus gleichen Vol. Luft und NH₃.

T 314°, austretendes Gas enthält 3 % H₂ neben N₂, gebildet 1 Vol. H₂ auf 7 Vol. verbrauchtes NH₃. — T 310°, austretendes Gas enthält 0.5 % O₂, 2.0 % H₂ neben N₂, gebildet 1 Vol. H₂ auf 15 Vol. verbrauchtes NH₃. — T 298°, austretendes Gas enthält 0.7 % O₂, 3.0 % H₂ neben N₂, gebildet 1 Vol. H₂ auf 10 Vol. verbrauchtes NH₃.

3. Zugeleitetes Gas aus 5 Vol. Luft und 1 Vol. NH₃.

T 290°, austretendes Gas enthält 13.5 % O₂, 1.3 % H₂ neben N₂, gebildet 1 Vol. H₂ auf 6.7 Vol. verbrauchtes NH₃.

4. Zugeleitetes Gas aus 3.3 Vol. Luft und 1 Vol. NH₃.

T 336°, austretendes Gas enthält 1.7 % H₂ neben N₂, gebildet 1 Vol. H₂ auf 16 Vol. verbrauchtes NH₃.

Die Versuche 2, 3, 4 beweisen, daß am nickel-aktivierten Natronkalk durch den Sauerstoff der Luft aus dem Ammoniak Wasserstoff frei gemacht

⁶⁾ K. A. Hofmann, B. 49, 1650, 1663 [1910].

⁷⁾ den Nachweis für diese Reduktion zu metallischem Nickel haben wir durch magnetische Sonderung des Rückstandes erbracht.

wird bei Temperaturen, die zur katalytischen Spaltung von Ammoniak allein nicht ausreichen.

Die gefundenen H₂-Mengen sind etwas geringer als die durch die O₂-NH₃-Reaktion wirklich frei gemachten, weil auch unterhalb 336° der entwickelte Wasserstoff vom Sauerstoff am Kontakt, wenn auch langsam, so doch merklich zu Wasser oxydiert wird. Auch dürften Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit und in der Lagedichte des Kontaktes die H₂-Ausbeute beeinflussen, so daß wir das Verhältnis von entwickeltem Wasserstoff zum verbrauchten Ammoniak nur annähernd für gesichert halten. So wird im Mittel auf 1 Mol. vom Sauerstoff umgesetztes Ammoniak nur etwa 1 Mol. H₂ frei, und dies beweist, daß der Wasserstoff nicht primär durch Sauerstoff aus dem Ammoniak verdrängt wird, sondern daß der Wasserstoff durch untergeordneten Zerfall eines bei der primären O₂-NH₃-Reaktion gebildeten labilen Produktes entsteht. Dieses muß ohne weitere Ammoniak-Einwirkung den Wasserstoff abgeben können, weil auch bei überschüssigem Sauerstoff und bei vollkommenem Ammoniak-Verbrauch noch deutlich Wasserstoff austritt, wie wir unter III sehen werden.

Es bleibt somit keine andere Möglichkeit, das Auftreten von Wasserstoff bei der Ammoniak-Sauerstoff-Reaktion am aktivierten Natronkalk zu deuten, als durch die Annahme der primären Bildung von Imid nach: HNH₂ + O₂ + H₂NH = 2 HN... + 2 H₂O. Ob man diese Imidgruppe als HN..., durch den Natronkalk für Augenblicke stabilisiert, ansehen soll oder als das Diimid HN:NH, können wir nicht entscheiden; aber sicherlich muß dieses labile Lückengebilde sehr schnell in N₂ und H₂ übergehen, wenn nicht sofort O₂ zutrifft, der dann nach HN...O₂ + NaOH = NO₂Na + H₂O das stabile Nitrit bildet.

Die Affinität dieser Reaktion muß außerordentlich groß sein (auch nach der Wärmetönung zu beurteilen), weil der Natronkalk aus den vorigen Versuchen 2, 3, 4 bedeutende Mengen oxydierten Stickstoff enthielt: 0.045 g NaNO₂ + 0.451 g NaNO₃, obwohl im ganzen weniger als 1 Mol. O₂ auf 1 Mol. NH₃ zugeführt worden war.

III. Sauerstoff-Verbrauch von seiten des Ammoniaks am Nickel und am Natronkalk.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei II, die Strömung des Gases gab 1 Luft in 1.5 Std., die Versuchsdauer war 5–6 Std. Die Nitrat-Ausbeute gibt an, wieviel Mol. NH₃ in Nitrit und Nitrat übergingen auf 100 Mol. verbrauchtes NH₃. Der Umsatz gibt an die mit 1 Mol. verbrauchten NH₃ umgesetzten Mol. O₂.

a) Kontakt aus 2 g NiCO₃ + 5 g porösen Tonscherben, oben und unten von 5 Nickel-Gazenetzen abgeschlossen. Die gebildeten Stickoxyde werden in vorgelegtem Natronkalk aufgefangen.

a) Zugeleitetes Gas enthält 4.3 Vol. Luft auf 1 Vol. NH₃-Gas.
T 312°, Endgas nur Stickstoff; Nitrat Spuren, Umsatz 0.9.

b) Zugeleitetes Gas enthält 12.2 Vol. Luft auf 1 Vol. NH₃-Gas.
T 310°, Endgas 11.6% O₂ neben N₂; Nitrat Spuren, Umsatz 1.06.

c) Zugeleitetes Gas enthält 12.8 Vol. Luft auf 1 Vol. NH₃-Gas.
T 357°, Endgas 10.6% O₂ neben N₂; Nitrat 1.2%, Umsatz 1.2.

Es fällt zunächst auf, daß hier am Nickel ohne Natronkalk auch bei größerer NH₃-Konzentration (cf. a) kein Wasserstoff frei wird, während am

aktivierten Natronkalk unter gleichen Bedingungen (cf. unter II, 3 und 4) erhebliche Mengen Wasserstoff austreten. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß am Nickel ohne Natronkalk nicht das Imid als erstes Produkt auftritt, sondern ein zur Abspaltung von Wasserstoff unfähiges und zur weiteren Sauerstoff-Aufnahme (siehe die verschwindend kleinen Nitrat-Ausbeuten) unterhalb 360° wenig befähigtes Gebilde. Nach dem von den NH_3 -Konzentrationen wenig abhängigen Umsatzverhältnis = 1 in erster Annäherung, wirkt 1 NH_3 auf 1 O_2 , und dies dürfte als erstes Produkt das Nitroxyl⁸⁾ HNO geben, das dann weiterhin größtenteils nutzlos, d. h. mit nur sehr geringer Nitrat-Ausbeute, zerfällt nach: $2 \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ oder $2 \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}$.

Erst bei großem Sauerstoff-Überschuß und bei höheren Temperaturen (cf. c) erfolgt auch deutliche Stickoxyd- bzw. Salpetersäure-Bildung nach $\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO}_3\text{H}$.

d) Zugeleitetes Gas enthält 30 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 390° , Strömung 5 l/Stde.; Nitrat 12.9.

Läßt man im Kontakt die Verdünnung mit porösen Tonscherben weg und verteilt 2 g NiCO_3 zwischen 5 Nickel-Gazenetzen, so steigt die Nitrat-Ausbeute merklich.

e) Zugeleitetes Gas enthält 33 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 390° , Nitrat 20.5; T 370° , Nitrat 21.4; T 350° , Nitrat 22.3; T 250° , Nitrat 1.6.

Die stets sehr schlechten Nitrat-Ausbeuten, sowie die weitgehende Zerstörung des Ammoniaks zu Stickstoff und wohl auch zu Stickoxydul können nicht auf sekundärem Verbrauch von primär am Kontakt gebildeten salpetrigen Gasen durch Ammoniak beruhen, etwa nach $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_4 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$; denn hierauf müßten die NH_3 -Konzentrationen, die Temperatur und die Strömungs-Geschwindigkeit einen viel größeren Einfluß haben als nach dem Obigen gefunden wurde. Vielmehr muß man schließen, daß Nickel allein den Umsatz zwischen NH_3 und O_2 von vorne herein in einem der weiteren Oxydation zu Nitrit und Nitrat bzw. zu Stickoxyd ungünstigen Sinne lenkt, bei den hier innegehaltenen Temperaturen unter 400° .

Weit günstiger für die schließliche Nitrat-Ausbeute vermitteln alkalische, irgendwie aktivierte Oberflächen die Vereinigung von Ammoniak mit molekularem Sauerstoff.

2. Kontakt aus 10 g Natronkalk, 2 g Nickelcarbonat⁹⁾, 2 g porösen Tonscherben, oben und unten von 5 Nickel-Gazenetzen abgeschlossen. Strömung 1 l Luft in 1.5 Stdn.

a) Zugeleitetes Gas enthält 5.5 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 311° , Endgas 0.4% H_2 neben N_2 ; Nitrat 17%, Umsatz 1.24.

b) Zugeleitetes Gas enthält 6 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 312° , Endgas 0.7% H_2 neben N_2 ; Nitrat 26%, Umsatz 1.35; gebildet 1 Vol. H_2 auf 22 Vol. verbrauchtes NH_3 .

c) Zugeleitetes Gas enthält 8 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 314° , Endgas 0.9% H_2 neben N_2 ; Nitrat 51%, Umsatz 1.8; gebildet 1 Vol. H_2 auf 12.5 Vol. verbrauchtes NH_3 .

⁸⁾ A. M. Bodenstein und I. Andrusow, Ztschr. angew. Chem. **40**, 167 und 174 [1927].

⁹⁾ Dieser Zusatz von Nickelcarbonat ist etwa 20-mal größer als zur vollen Aktivierung nötig wäre. Um aber mit 1. hinsichtlich der Nickel-Wirkung vergleichbare Bedingungen einzuhalten, wurde der Zusatz so groß genommen.

d) Zugeleitetes Gas enthält 13.7 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 310°, Endgas kein H_2 , 5.3 % O_2 neben N_2 ; Nitrat 100%, Umsatz 2.0.

Der Vergleich mit I. Nickel ohne Natronkalk a, b, c zeigt zunächst, daß der Natronkalk zur H_2 -Abspaltung führt, und zwar mit steigendem O_2 -Gehalt zunehmend, bis das Verhältnis $1 \text{ NH}_3 : 2 \text{ O}_2$ erreicht ist.

Die verhältnismäßig größeren Ausbeuten an H_2 in den vorhergehenden Versuchen II 3 und 4 kommen davon, daß dort die Strömungs-Geschwindigkeit im Verhältnis 1.5 : 2.5 kleiner war als hier, und der Kontakt reicher an Nickel war im Verhältnis zum Natronkalk.

Sehr wichtig ist der Nachweis, daß auch bei dem zur Nitrit-Bildung nicht ausreichenden Verhältnis von 1.1 O_2 bzw. 1.2 O_2 zu 1 NH_3 (cf. a und b) doch schon erhebliche Mengen Nitrit und Nitrat (siehe unten) gebildet wurden, und daß der Umsatz verbrauchter O_2 : verbrauchtem NH_3 beträchtlich größer ist als das Verhältnis zugeführter O_2 : zugeführtem NH_3 . Es bleibt bei a und b etwa $1/10$ des zugeführten NH_3 unverbraucht, bei c etwa $1/55$, zugunsten weitergehender Oxydation des verbrauchten NH_3 mit dem restlos ausgenutzten O_2 .

Beim Nickel ohne Natronkalk (cf. III 1, a, b, c) bleibt der Umsatz auch mit überschüssigem O_2 nahe an 1 stehen, d. h. der größte Teil des NH_3 wird einfach nutzlos zu N_2 oder N_2O abgebaut; in Gegenwart von Natronkalk aber strebt der Umsatz zu dem der vollen Salpeter-Bildung entsprechenden Wert 2.

Das am Natronkalk unter der Beihilfe von Nickel beschleunigt gebildete Imid oxydiert sich nach 2. $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ so schnell, daß z. schon in beträchtlichem Maße verläuft, auch wenn der Sauerstoff noch nicht ausreicht, um alles Ammoniak nach 1. zu Imid zu oxydieren.

Sobald das Verhältnis von zugeführtem $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ den zur Nitrat-Bildung erforderlichen Wert 2 ein wenig überschreitet, entsteht aus 1 Mol. NH_3 glatt 1 Mol. NO_3Na nach: 1 $\text{NH}_3 + 2 \text{ O}_2 + \text{NaOH} = \text{NO}_3\text{Na} + 2 \text{ H}_2\text{O}$, indem das zunächst gemäß 2. aus dem Imid gebildete Nitrit vollends zu Nitrat oxydiert wird.

Aus dem Verhältnis des erhaltenen Nitrates zum Nitrit: für a = 4.5, für b = 5, für c = 32, für d = 80, sieht man, daß bei mangelndem Sauerstoff bedeutende Mengen Nitrit erhalten bleiben, die bei hinreichendem Sauerstoff wieder verschwinden. Das als erstes faßbares Produkt entstehende Nitrit geht, wie besondere Versuche bestätigen, schon bei 310° schnell in Nitrat über, entsprechend der bedeutenden Wärmetönung: 2 NaNO_2 fest + O_2 = 2 $\text{NaNO}_3 + 45.8 \text{ Cal}$.

Verwendet man Natronkalk ohne aktivierenden Zusatz (wie im vorigen das NiCO_3), so bleibt der Charakter des Umsatzes derselbe, d. h. es werden unter teilweiser (bei O_2 -Mangel) H_2 -Entwicklung NH_3 und O_2 möglichst im Verhältnis 1 : 2 zu Salpeter umgesetzt, und zwar bei hinreichender Sauerstoff-Menge ohne Verlust. Doch ist die Geschwindigkeit, mit der sich NH_3 und O_2 vereinigen, bei 310° nur $1/5$ so groß wie bei aktiverter Oberfläche, und man muß mit Natronkalk allein auf eine Temperatur von 400° steigen, um brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

Die Wirkung der aktivierenden Zusätze erstreckt sich, wie schon einleitend bemerkt wurde, nicht auf die eigentliche Nitrifizierung, die hier

lediglich vom Alkali dirigiert wird, sondern nur auf den ersten Gang: I. $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2 \text{HN...} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Setzt man Nickelcarbonat hinzu, so wird dieses vom Ammoniak wenigstens teilweise zu metallischem Nickel reduziert, und es macht keinen Unterschied aus, ob man vorher mit Wasserstoff bei 400° reduziert hat, oder ob man das Ammoniak-Luft-Gemisch zum Nickelcarbonat-Natronkalk zutreten läßt.

Weil nun, wie unter II gezeigt worden ist, Nickel die thermische H_2 -Abspaltung aus dem NH_3 beschleunigt, so wird man annehmen, daß die bei tieferen Temperaturen schon bedeutende Förderung der Reaktion I. $\rightarrow \text{HN...}$ - Bildung durch das Nickel auf einer der Dehydrierung vorausgehenden Lockerung von Ammoniak-Wasserstoff beruht: $\text{HNH}_2\ldots\text{Ni}$, was natürgemäß das Eingreifen des Sauerstoffs begünstigt im Sinne obiger Reaktion I.

Gleiches dürfte vom Kobaltoxyd bzw. dem Metall gelten, während Kupferoxyd, Manganoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd vielleicht den zur Reaktion I erforderlichen O_2 aktivieren. Bemerkenswert ist noch, daß fein verteiltes Platin nur mittelmäßig aktiviert, obwohl doch gerade dieses Metall für die Ammoniak-Verbrennung besonders geeignet ist. Auch hieraus folgt, daß unsere alkalische Ammoniak-Nitrifizierung keine Beziehungen hat zu der bisher üblichen technischen Ammoniak-Salpetersäure-Darstellung.

Am besten, d. h. schon als 1-proz. Zusatz, aktivieren Gemische von Eisenoxyd mit wenig Manganoxyd und Spuren von Kupferoxyd, wie später gezeigt werden soll. Man kann damit auch am Ätzkalk schnelle und vollständige Nitrifizierung erreichen.

IV. Oxydation von Ammoniak durch Oxyde.

Weil die Vorbedingung zur Salpeter-Bildung nämlich die Bildung von Nitrit gemäß 2. $\text{HN...} + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ molekularen Sauerstoff erfordert, können Oxydationsmittel oder Sauerstoff-Überträger den freien Sauerstoff hier nicht ersetzen. Auch das von G. Kaßner¹⁰⁾ zur Darstellung von Stickoxyden aus Ammoniak und Luft vorgeschlagene Gemisch von Calciumplumbat und Calcium-manganit-manganat arbeitet erst oberhalb 450° im Sinne der Stickoxyd-Bildung günstig, gibt aber bei unseren Temperaturen unter 400° nur mäßige Nitrat-Ausbeuten.

Mit einem Luftstrom von 4.5 Vol.-% NH_3 erhielten wir bei 390° gegen 45–50% vom zugeführten NH_3 als Nitrat, bei $355^\circ \rightarrow 33\%$, bei $310^\circ \rightarrow 17\%$; das übrige NH_3 wird zu N_2 abgebaut. Dies Verfahren ist demgemäß vom Erfinder auch nicht auf die unmittelbare Nitrat-Gewinnung, sondern auf die $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_3\text{H}$ -Darstellung angelegt. Allgemein fanden wir, daß zur vollen, verlustlosen Nitrifizierung von Ammoniak die aktivierenden Zusätze in so niederen Grenzen gehalten werden sollen, daß die alkalische Oberfläche dadurch nicht beschränkt wird, und daß sich zur Aktivierung neutrale Oxyde besser eignen als saure, wie z. B. Cr_2O_3 oder PbO_2 oder MnO_2 , weil diese die wirksame Alkalität der Oberfläche abstumpfen.

Ohne freien Sauerstoff können die in kleinen Mengen gut aktivierenden Zusätze wie NiO oder CuO das von einem sauerstoff-freien N_2 -Strom zugeführte NH_3 nur in ganz geringem Maße nitrifizieren, auch wenn der in ihnen enthaltene Sauerstoff hierzu vollkommen ausreicht.

¹⁰⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 414141.

Zum Beispiel oxydieren 10 g NiO bei 385° das zugeführte $\text{NH}_3 = 0.12$ g und 0.10 g restlos, ohne Spuren höherer Stickoxyde zu geben, desgl. 10 g CuO → 0.12 g und 0.11 g NH_3 .

Im Gemisch mit 12 g Natronkalk oxydieren 20 g NiO bei 385° das zugeführte $\text{NH}_3 = 0.0584$ g bzw. 0.0564 g gleichfalls vollständig ohne Nitrat-Bildung, und 20 g CuO desgleichen geben mit 0.057 g bzw. 0.059 g NH_3 nur 0.032 g bzw. 0.041 g NaNO_3 , mithin nur 11—14% der dem Ammoniak entsprechenden Ausbeute.

Mit nur 4 g Natronkalk bleibt in obigen Ansätzen auch am CuO die Nitrat-Bildung aus. Zusätze von gefälltem MnO_2 oder PbO_2 zum Natronkalk geben höchstens 23% des zugeführten NH_3 als Nitrat.

V. Oxydation von NH_3 , NaN_3 , NaNH_2 , $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ bei niederen Temperaturen durch molekularen Sauerstoff.

Es ist zwar möglich, daß die Oxydation von Ammoniak bei 15—30°, wie sie bei der natürlichen Nitrifizierung im Boden oder in den früheren Salpeter-Plantagen stattfindet, auch auf primärer Imid-Bildung beruht, aber die Bedingungen, zumal die im Laboratorium wirksamen, sind doch wesentlich andere als bei dem von uns hier beschriebenen Vorgang. Wie schon Schönbein gefunden hat, besitzen das Kupfer und sein Oxyd die ganz ausnahmsweise Fähigkeit, Ammoniakwasser an der Luft in Nitrit überzuführen. Erich Müller, der sich in letzter Zeit eingehender hiermit beschäftigte, nimmt an, daß diese Oxydation durch ein höheres Kupferoxyd vermittelt wird. Wir fanden, daß hier das Kupfer von keinem der bei unserem Verfahren wirksamen Aktivatoren auch nur annähernd erreicht wird; nur Silber und sein Oxyd sind wenigstens deutlich wirksam.

Besonders in Gegenwart von Soda oder Lauge können schon Spuren von Kupfer eine wäßrige Ammoniak-Lösung so weit aktivieren, daß man die O_2 -Aufnahme gas-analytisch verfolgen kann.

Zum Beispiel nehmen 350 ccm einer 5-proz. Ammoniak-Lösung mit 50 ccm reinster 4-proz. Natronlauge und 1 g Kupfervitriol in einer Hempel-Pipette im Tag anfangs gegen 5 ccm O_2 auf, und nach 4 Monaten findet man 0.8055 g NaNO_2 und 0.066 g NaNO_3 bei einem Sauerstoff-Verbrauch von 450 ccm, was dem Bedarf an Sauerstoff für diese Nitrit- und Nitrat-Menge gerade entspricht.

Vielelleicht vermitteln sonst nicht nachweisbare Spuren von Kupfer die Oxydation von Ammoniakwasser, wenn es längere Zeit in nur teilweise gefüllten Glasflaschen aufbewahrt wird. Man findet darin stets Nitrit, auch wenn das Ammoniakwasser durch Destillation über Natronkalk im Wasserstoffstrom zuvor völlig nitrit-frei war und Kontrollversuche mit verdünnter reinster Natronlauge kein Eindringen von Nitrit aus der Luft erkennen lassen.

Viel leichter oxydierbar wird das Ammoniak, wenn man dieses mit dem stark sauerstoff-affinen Natrium zum Natrium-amid kombiniert.

In Ergänzung der Versuche von H. Schrader¹¹⁾ konnten wir feststellen, daß 0.5 g NaNH_2 bei 20° in 24 Stdn. etwa 15 ccm O_2 aufnehmen können und schließlich 18% der berechneten Menge Nitrit geben, wobei naturgemäß durch das bei der Oxydation gebildete Wasser der größere Teil des Amides zu NH_3 und NaOH gespalten wird. Hyponitrit konnten wir nicht nachweisen, wohl aber bis zum Schluß der Oxydation eine durch verd. Säuren sofort zerstörbare Substanz, die ammoniakalische Silber-Lösung reduziert.

Warnungshalber sei betont, daß teilweise in Nitrit übergegangenes Natrium-amid, wie es sich in mangelhaft verschlossenen Flaschen schon

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 108, 44 [1919].

nach wenigen Tagen bilden kann, beim Erwärmen auf kaum 160° sehr heftig explodiert.

Die glatte Oxydierbarkeit (und auch Hydrierbarkeit) der aus zerfallendem Natriumazid $\text{NaN}\dots\text{N}_2$ bloßgelegten Imidgruppe durch molekularen Sauerstoff (bzw. Wasserstoff) haben wir¹²⁾ schon beschrieben; wir wollen nur hinzufügen, daß die Oxydation $\text{NaN}_3 + \text{O}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{N}_2$ auch bei Temperaturen, wo noch keine Spur von freiwilligem Zerfall eintritt, nämlich unterhalb 270° , zwar sehr langsam, aber doch merklich fortschreitet. Der molekulare Sauerstoff kann also die durch die Wärme zwar gelockerte, aber noch nicht zerfallsfähige $\text{NaN}\dots\text{N}_2$ -Bindung trennen, indem er die N_2 -Gruppe von der $\text{NaN}\dots$ -Gruppe verdrängt.

Weil die Schwierigkeit der Ammoniak-Oxydation nach unserem Verfahren nur in dem an sich (d. h. ohne Aktivatoren) langsamen Verlauf des ersten Ganges: $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} \rightarrow 2 \text{HN}\dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ liegt, während der zweite Gang: $\text{HN}\dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit großer Affinität verläuft, kann man vorhersagen, daß Hydroxylamin, $\text{HNH}.\text{OH}$, in dem durch die Wasser-Bildung intramolekular die Loslösung der $\text{HN}\dots$ -Gruppe von selbst verläuft, schon bei niederen Temperaturen zu Nitrit und Nitrat oxydierbar sein wird. Wir fanden, daß Hydroxylamin-Sulfat, mit der 10-fachen Menge Natronkalk trocken gemischt, schon bei 20° autoxydabel ist und in Luft oder schneller in Sauerstoff nach einigen Tagen in Nitrit übergeht. Erwärmst man zum Schluß auf 120° , so erhält man leicht 40% der berechneten Menge Nitrit neben 20% des berechneten Nitrates, und bei noch langsamerer Zersetzung des Hydroxylamins wird man allen Stickstoff in Nitrit und Nitrat überführen können. Aktivatoren, wie Nickelcarbonat, Kupferpulver oder Silberpulver, sind eher schädlich als förderlich, und Oxydationsmittel, wie Bleidioxyd, Mangandioxyd, Bariumperoxyd an Stelle von molekularem Sauerstoff, bringen höchstens $1/6$ der berechneten Nitrit-Nitrat-Ausbeute zustande, gemäß unserer Folgerung, daß die zweite Reaktion: $\text{HN}\dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nur mit dem molekularen Sauerstoff glatt abläuft.

221. Mario Passerini: Über die Einwirkung von Cyankalium auf Pernitroso-Derivate.

[Aus d. Laborat. für pharmazeut. Chemie d. Universität Florenz.]
(Eingegangen am 2. April 1927.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß man durch Einwirkung von Cyankalium auf Pernitroso-campher und Pernitroso-fenchon die Kaliumsalze des 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-camphans bzw. 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-fenchans erhält. Von diesen Salzen aus kommt man durch Einwirkung von Mineralsäure und Erhitzen leicht zu den Cyanhydrinen des Camphers bzw. Fenchons, von welchen Verbindungen ich als erster die Darstellungsmethode angegeben und die Formel festgestellt habe.

Als ich nun meine Reaktion mit Cyankalium auf andere Pernitroso-Derivate ausgedehnt und gerade das Studium des Produktes aus Pernitroso-menthon beendet hatte, kam mir die vor kurzem erschienene Arbeit der HHrn. Houben und Pfankuch²⁾ zur Kenntnis. Wie diese Autoren, habe

¹²⁾ B. 59, 2574 [1926].

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 559; C. 1926, I 644.

²⁾ B. 60, 586 [1927].