

## 261. Ernst Biesalski und Heinrich von Lepp: Einwirkung von molekularem und gebundenem Sauerstoff auf Cyan- kalium bei 300—500°.

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

(Eingegangen am 21. Mai 1927.)

Wie K. A. Hofmann und Mitarbeiter<sup>1)</sup> gezeigt haben, gelingt die Oxydation von gebundenem Stickstoff zu Salpeter verhältnismäßig leicht schon bei 300—400°, z. B. bei Ammoniak, Calcium-cyanamid und Kaliumcyanat. Letzteres ergab bei 400° im Luftstrom, der nur durch Natronkalk getrocknet war, und in Gegenwart von Silberpulver etwa 22% der aus dem Cyanat-Stickstoff berechneten Nitrat-Menge. Es war nun zu vermuten, daß das Cyanat seiner leichten Hydrolysierbarkeit wegen in dem nicht völlig getrockneten Luftstrom einer teilweisen Zersetzung unterlag. Auch erschien es denkbar, daß die Oxydation bei hinreichender Sauerstoffmenge energischer und vollständiger verlaufen werde, wenn man Kaliumcyanid statt Kaliumcyanat verwendete.

Wir fanden, daß dies wirklich zutrifft, und daß man beim Kaliumcyanid bis zu 71.5% des aus ihm berechneten Stickstoffs in Nitrat überführen kann. Auch hier zeigte sich, daß allein der molekulare Sauerstoff zu dieser Oxydation fähig ist, während Oxydationsmittel wie Kupfer-, Mangan- und Arsenoxyd, Kaliumbichromat, sowie Wolfram- und Molybdänoxyd das Kaliumcyanid nicht in Nitrat überführen können, sondern bei Ausschluß des Luft-Sauerstoffes freien Stickstoff liefern. Es liegt dies wohl daran, daß einmal der molekulare Sauerstoff ein höheres Oxydationspotential hat als der in den gebräuchlichen Oxydationsmitteln gebundene, zum anderen daran, daß von diesen Oxydationsmitteln der Sauerstoff nur atomweise abgegeben wird; das ermöglicht aber die Bildung von freiem Stickstoff, während der molekulare Sauerstoff mit seinen zwei Atomen auf einmal die doppelte Menge Sauerstoff zuzufügen imstande ist und damit zur Weiteroxydation des Stickstoffs größere Möglichkeiten bietet.

### Beschreibung der Versuche.

Qualitativer Nachweis von Nitrit und Nitrat durch Langes Reagens oder Eisenvitriol-Schwefelsäure. Quantitative Bestimmung beider zusammen als Ammoniak mit Devardascher Legierung. War unverändertes Cyanid oder Cyanat vorhanden, so wurde vorher mit überschüssiger Natronlauge zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft, darauf 1/2 Stde. auf 150° erhitzt und zur Sicherung noch einmal auf etwa noch anwesendes Cyanid oder Cyanat mit Berliner Blau oder mit Kobaltacetat nach

<sup>1)</sup> B. 59, 204, 2574 [1926].

Blomstrand geprüft. Verhältnismäßig größere Mengen an Nitrit wurden mit  $\frac{1}{100}$ -Permanganat-Lösung titriert, nachdem gegebenenfalls das Cyanid oder Cyanat zerstört war.

### I. Oxydation von Cyankalium im Luftstrom bei 370°.

1.0 g KCN (91.24-proz.), im Gemisch mit 5 g Natronkalk und 5 g porösen Tonscherben, wurde im Heräus-Ofen bei 370° 4 Stdn. in einem Luftstrom von etwa 80 Blasen/Min. erhitzt. Diese Luft war mit Kalilauge gewaschen und im Natronkalk-Turm getrocknet; sie ist somit als mäßig trocken zu bezeichnen.

Das so gefundene Nitrat betrug 0.2048 g oder 23.20 % der aus dem Cyanid berechneten Menge; daneben ergab sich eine Nitrit-Ausbeute von 2.6 % der ber. Menge.

Man erreicht also mit Cyankalium schon ohne Katalysator die Höchstausbau, die Kaliumcyanat an Nitrat erst lieferte, wenn ihm Silberpulver als Kontakt zugegeben wurde.

Mit 0.3 g Silberpulver stieg die Nitrat-Ausbeute aus dem Cyanid auf 0.5766 g oder 65.2 % der ber. Menge — Nitrit hier nur in Spuren —, und schließlich wurde mit 1 g Nickelcarbonat die Höchstausbau von 0.6335 g oder 71.5 % der ber. Menge erreicht.

Die Abhängigkeit von der Strömungs-Geschwindigkeit zeigt eine Steigerung des Luftstromes auf 90—100 Blasen/Min., wobei die letztgenannte Nitrat-Menge auf 52.3 % fällt.

Erhitzt man ferner 0.5 g KCN mit 12.5 g BaO<sub>2</sub> und 6 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Luftstrom bei 370° 3 Stdn., so findet man 0.1773 g oder 40 % der ber. Menge Nitrat.

Der molekulare Sauerstoff entfaltet also im Luftstrom die schon früher gekennzeichneten Nitrifizierungs-Eigenschaften, und auch beim Barium-superoxyd beruht die verhältnismäßig hohe Nitrat-Bildung auf der Abgabe molekularen Sauerstoffs.

Anders verhält es sich mit folgenden Versuchsreihen:

### II. Oxydationsversuch von Cyankalium mit Oxydationsmitteln wie Kupferoxyd, Mangandioxyd, Arsen, Wolfram- und Molybdäntrioxyd, sowie mit Kaliumbichromat.

Es bildet sich unter den beim Bariumsuperoxyd geschilderten Verhältnissen, wenn man mit Kupfer- und Manganoxyd im Luftstrom erhitzt, zwar auch Nitrat, doch ist dies auf Rechnung des Luft-Sauerstoffes zu setzen, da die Nitrat-Ausbeuten hier gar nicht oder nur wenig die Mengen überschreiten, die man unter I — rund 26 % der ber. Menge — im Luftstrom mit Natronkalk ohne sauerstoff-abgebende Verbindungen erhält.

Beispiel: 0.5 g KCN (91.24-proz.) liefert, 3 Stdn. mit 5.5 g CuO und 3 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 370° erhitzt, eine Nitrat-Ausbeute von 0.1103 g oder 24.8 % der ber. Menge, wobei Nitrit nur in Spuren nachzuweisen war. Desgl. 6 g MnO<sub>2</sub> und 6 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1261 g oder 28.5 % der ber. Menge Nitrat.

Schaltet man den Luft-Sauerstoff aus und erhitzt ohne aktivierende Zusätze und basische Beigaben im scharf mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Kohlensäure- oder Sauerstoffstrom, so ergeben die im Folgenden genannten Oxydationsmittel, mit Cyankalium erhitzt, durchweg nur freien Stickstoff.

a) Versuch mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Entsprechend der Gleichung:  $3 \text{ KCN} + \text{As}_2\text{O}_3 = 3 \text{ KCNO} + 2 \text{ As}$  wurden fürs erste 0.99 g KCN (91.24-proz.) mit 1 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Reaktion im Kohlensäurestrom gebracht, um gleichzeitig den bekannten Bildungsvorgang von Cyanat im einzelnen zu studieren.

Schon bei 160° setzt die Reaktion unter stärkerer Wärmeentwicklung ein, Stickstoff sammelt sich bereits jetzt im Azotometer. Von Nitrit und Nitrat oder entsprechenden Stickoxyden war hier sowie bei allen folgenden Versuchen weder im Rückstand, noch in einer vorgelegten Eisenvitriol-Schwefelsäure-Lösung eine Spur zu finden. Bei 1-stdg. Steigerung der Temperatur auf 300–320° ergeben sich vielmehr nur (korr.) 14.39 ccm N<sub>2</sub>, die 9.2 % Stickstoff der aus dem Kaliumcyanid berechneten Menge entsprechen.

Natürlich ist im Rückstand Cyanat in großen Mengen vorhanden, von unangegriffenem Cyanid und Arsenoxyd nur Spuren, daneben wenig Carbonat, der Rest Arsenmetall. Steigerung der Temperatur auf 480–490° ergibt 11.7 % der ber. Stickstoff-Ausbeute, doch gelingt sie quantitativ erst bei einem starken Überschuß von Arsentrioxyd: 0.5 g KCN und 2.532 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d. h. 6 KCN : 10 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 Stde. bei 475° erhitzt, liefern nunmehr (korr.) 77.65 ccm oder 99.2 % der ber. Menge Stickstoff. Die restlichen 0.8–1 % sind auf eine unvermeidliche Zersetzung von Cyanid zurückzuführen, wie Leerversuche an Cyankalium allein und mit den genannten Sauerstoffverbindungen unter den gleichen Verhältnissen ergaben.

Wird in derselben Weise 1½ Std. im Sauerstoffstrom bei 355° erhitzt, so ist auch hier die Bildung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen nirgends nachzuweisen; dasselbe gilt bezüglich der Ammoniak-Bildung bei einer Erhitzung im Wasserstoffstrom.

Es wird aber auch das fertige Cyanat durch überschüssiges Arsenik u. a. Oxyde im Kohlensäurestrom beim Erhitzen weitgehend oxydiert, indem Kaliumcarbonat, Kohlensäure, freier Stickstoff und metallisches Arsen entstehen.

b) Versuch mit CuO: Die Reaktion setzt im Kohlensäurestrom bei 130° lebhaft und unter großer Wärmeentwicklung ein. 0.5 g KCN und 1.528 g CuO ergeben bei 420° schon in 10 Min. (korr.) 59.46 ccm oder 75.7 % der ber. Menge Stickstoff. Bei 0.5 g KCN und 3.056 g CuO, d. s. 2 KCN : 10 CuO, werden dann in heftiger, bei 115° einsetzender Reaktion bei 450° in 10 Min. (korr.) 77.44 ccm oder 98.5 % d. ber. Menge Stickstoff erhalten. Der restliche Teil des Stickstoffs konnte in einer Vorlage mit Silbernitrat-Lösung als AgCN nachgewiesen werden, so daß auch hier, im Grunde genommen, von einer quantitativen Stickstoff-Ausbeute gesprochen werden kann.

Erhitzt man Cyankalium mit Kupferoxyd im Wasserstoffstrom z. B. 20 Min. bei 350°, so tritt auch eine Ammoniak-Bildung nicht ein.

c) Versuch mit Kaliumbichromat: Die Darstellung von Cyanat mit Kaliumbichromat ist bekannt. Im Kohlensäurestrom erfolgt bei Erhitzung von 0.5 g KCN und 1.506 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, d. s. 3 KCN : 2 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, schon bei 170° eine so heftige Reaktion unter Erglühen und Gasentwicklung, daß diese Art der Herstellung von Cyanat quantitativ nicht sonderlich befriedigen kann.

Erhitzt man weiter je 15 Min. auf 400° und 470°, so sind bereits (korr.) 58.48 ccm = 74.5 % der ber. Menge Stickstoff gebildet neben 8.6 % Kohlenoxyd und viel Kohlensäure.

Bei einem Verhältnis von 3 KCN : 6 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird endlich unter Freilegung quantitativer Stickstoffmengen eine völlige Oxydation zu Carbonat und Kohlensäure erreicht, aber Nitrit, Nitrat und Stickoxyde sind nicht vorhanden.

d) Versuche mit  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$ : Dieser Oxydationsverlauf des Cyankaliums ist ebenfalls gekennzeichnet durch Entwicklung von freiem  $\text{N}_2$ , daneben durch Bildung eines Gemenges von Stickstoffverbindungen mit niederen Oxyden des Wolframs, sowie Auftreten von Wolframat, Kohlenoxyd und Kohlensäure, jedoch verläuft die Reaktion nicht quantitativ.

Beispiel: 0.25 g  $\text{KCN} + 2.227 \text{ WO}_3$ , das sind 2  $\text{KCN} : 5 \text{ WO}_3$ , im Kohlensäurestrom 25 Min. bei  $500\text{--}510^\circ$  erhitzt, liefern (korr.) 18.3 ccm = 46.6 % Stickstoff, sowie (korr.) 42.5 ccm = 54.1 % der ber. Menge Kohlenoxyd.

Der wasser-unlösliche Rückstand des Reaktionsgemisches bestand aus niederen Oxyden des Wolframs, sowie aus seinen Nitriden oder Oxy-nitriden, was nicht weiter untersucht wurde. Ein quantitativer Abbaueversuch dieser Nitride nach der Kjeldahl-Methode gelang nicht, da hierbei neben Ammoniak auch freier Stickstoff auftrat; jedenfalls wird durch die Bildung von Nitriden oder Oxy-nitriden eine quantitative Ausbeute an freiem Stickstoff verhindert. In einem quantitativen Nachweis konnte dann gezeigt werden, daß der gesamte Kaliumgehalt des Cyankaliums als Wolframat gebunden war. Ein ganz ähnliches Bild bietet die Oxydation des Cyankaliums mit Molybdäntrioxyd.

Als Beispiel sei hier wiedergegeben: 0.25 g  $\text{KCN} + 1.383 \text{ g MoO}_3$ , das sind 1  $\text{KCN} : 5 \text{ MoO}_3$ , entwickeln nach 30 Min. bei  $460\text{--}470^\circ$  (korr.) 25.4 ccm = 64.7 % der im  $\text{KCN}$  enthaltenen Menge Stickstoff, neben (korr.) 35.2 ccm oder 44.8 % Kohlenoxyd.

Zwar gelang eine Vergrößerung dieser Stickstoff-Ausbeute durch weitere Temperatur-Steigerung, ein vollständiger Umsatz ist aber aus denselben Gründen wie beim Wolfram nicht zu erzielen, ebenso wenig der Nachweis von Nitrit oder Nitrat.

Die ganze Versuchsreihe dieser Oxydationsmittel zeigt, daß der von ihnen abgegebene Sauerstoff nicht molekularer Natur ist, und daß demzufolge eine Oxydation des im Cyankalium vorhandenen Stickstoffs zu Nitrat nicht möglich ist, während dies der freie molekulare Sauerstoff bei  $370\text{--}400^\circ$  vermag.

## 262. J. Meisenheimer und H. Jung: Über *l*-Arabinal.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. Mai 1927.)

Kürzlich erschien in diesen Berichten eine Mitteilung von M. Gehrke und F. X. Aichner<sup>1)</sup> über das Arabinal. Wir haben uns in Verfolgung ganz anderer Ziele mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt und berichten im Folgenden über unsere Ergebnisse<sup>2)</sup>, soweit sie von denen der genannten Autoren abweichen oder darüber hinausgehen. Unser Ausgangsmaterial bildete die käufliche *l*(+)-Arabinoose. Diese verwandelten wir direkt in einer Operation durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Bromwasserstoff in guter Ausbeute (65–70 % d. Th.) in Aceto-bromarabinose. Die Reduktion zu Diacetyl-arabinal verlief den Angaben von Gehrke und Aichner analog. Verseifung mit Baryt lieferte das Arabinal als rasch krystallisierenden Sirup, der sich aus Benzol gut umkrystallisieren ließ. Der Schmelzpunkt des reinen Präparats liegt bei  $81\text{--}83^\circ$  (nicht  $51\text{--}52^\circ$ ); es ist

<sup>1)</sup> B. 60, 918 [1927].

<sup>2)</sup> Dissertat. von H. Jung, Tübingen, der Fakultät vorgelegt im Juli 1926.