

sowohl Wasser als auch Salpetersäure abgegeben, die konstante Zusammensetzung des basischen Salzes aber erst bei 140° erreicht werden. Unsere Ergebnisse stimmen am besten mit denen Ivons überein, zeigen aber, daß schon längeres Erwärmen auf 120° zur Bildung des beständigen basischen Salzes genügt, wenn für ständige Entfernung der freigewordenen Salpetersäure gesorgt wird.

Unsere Versuche wurden, nachdem andere Wege sich als ungeeignet erwiesen hatten, in der Weise ausgeführt, daß das krystallisierte Nitrat, durch Abpressen zwischen Fließpapier getrocknet (Trocknen im Exsiccator über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ führte schon bei Zimmertemperatur zu Salpetersäure-Verlusten) in einem kurzhalsigen, in ein Paraffinbad eingetauchten Kölbchen unter Durchleiten eines kräftigen Stromes von trockner Luft erwärmt wurde, bis sich in der entweichenden Luft bei der jeweiligen Temperatur keine Salpetersäure mehr nachweisen ließ. Der Rückstand wurde dann fein gepulvert und nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann in der Ausführungsform von L. Spiegel⁸⁾ untersucht.

$BiONO_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. NO 10.14. Gef. (nach Erhitzen auf 120°) 10.97.
 („ „ „ 200°) 10.21.
 („ „ „ 260°) 0.

**38. K. A. Hofmann, Walter Linnmann, Helene Galotti,
 Hermann Hagenest, Ulrich Hofmann:**

**Oxydation von gebundenem Stickstoff zu Salpeter bei niederen
 Temperaturen und Reduktion von Salpeter zum Cyanid.**

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
 (Eingegangen am 30. Dezember 1925.)

Die technischen Verfahren zur Herstellung von Nitriten und Nitraten bzw. von freier Salpetersäure beruhen auf der Bildung von Stickoxyd bei den höchsten Temperaturen des Hochspannungs-Lichtbogens oder bei der beginnenden Rotglut des Kontaktes in der Ammoniak-Luft-Verbrennung, sowie in der darauffolgenden schrittweisen Umsetzung von Stickoxyd mit Sauerstoff zu Stickdioxid, Vereinigung der beiden Oxyde mit Alkali zu Nitrit bzw. Zersetzung von Stickdioxid mit Wasser zu Salpetersäure und Stickoxyd, das dann wieder zum Dioxid oxydiert wird, usw.

Ob auch die biochemische Bildung von Nitriten und Nitraten aus Ammoniak und seinen organischen Abkömmlingen über das Stickoxyd und seine umständlichen Reaktionen mit Sauerstoff, Wasser und Alkalien verläuft, ist mindestens sehr zweifelhaft. Denn diese Salpeter-Bildung im Boden oder in den Salpeter-Plantagen findet bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur statt, in möglichst trockener Atmosphäre und unter starker Durchlüftung, so daß Verlust an Stickoxyden eintreten sollte, was aber niemals beobachtet werden konnte. Wahrscheinlich wechselt hier der Ammoniak-Stickstoff den Wasserstoff unmittelbar gegen Sauerstoff ein und bildet ohne Änderung seiner Wertigkeit Nitrit, das als solches bestehen bleibt oder weiter in Nitrat übergeht, je nach der Art der hierbei tätigen Organismen.

⁸⁾ B 23, 1361 [1890].

Rein anorganisch erfolgt die Nitrit-Bildung aus Ammoniakwasser und Luft in Gegenwart von Kupfer, wie zuerst im Wöhlerschen Laboratorium von D. K. Tuttle¹⁾ nachgewiesen und von Henry, Traube, Döbereiner, Schönbein und anderen bestätigt worden ist; doch bleiben die Ausbeuten, wenn man nicht elektrolytisch nascenten Sauerstoff zu Hilfe nimmt, so geringfügig, daß man diese Laboratoriums-Reaktion mit dem ausgiebigen natürlichen Prozeß der Salpeter-Bildung nicht vergleichen darf. Wir fanden aber, daß man den dreiwertigen Stickstoff aus Ammoniak, Nitriden, Cyanamiden, Cyanaten, Cyaniden bei Temperaturen, die weit unterhalb Rotglut liegen und sich der Zimmertemperatur nähern, mit den verschiedensten Oxydationsmitteln wie Chloraten, Superoxyden und insbesondere mit Luft-Sauerstoff auffallend glatt, zum Teil fast quantitativ in Nitrat überführen kann, wenn man die Gegenwart von Wasser tunlichst ausschließt, wie dies für die Salpeter-Plantagen auch geboten ist.

Einen Fall dieser Art haben wir schon beschrieben²⁾, nämlich die unterhalb 200° beginnende, unter Wärmeentwicklung schnell fortschreitende Einwirkung von Ammoniakgas auf Kaliumchlorat, die unter Austritt von freiem Chlor in guter Ausbeute Nitrat liefert nach der summarischen Gleichung:



Ohne daß Stickoxyde vom Gasstrom fortgenommen werden, dringt der Ammoniak-Stickstoff in das Chlorat ein und treibt das zentrale Chlor aus. Stickoxyd verhält sich hier dem Ammoniak ähnlich, während das Stickoxydul mit gesättigtem Stickstoff: $\text{N} \equiv \text{N} = \text{O}$ nicht angreift. Wasserstoff oder Kohlenoxyd sind bei etwa 200° sehr träge gegenüber dem Kaliumchlorat.

Dem oxydierbaren Stickstoff kommt die besondere Fähigkeit zu, in sauerstoff-haltige Oberflächen einzudringen, um ohne Absplitterung von Stickstoffgas oder Stickoxyd das Nitrit und das Nitrat zu bilden, woraus die starke Affinität des Stickstoffatoms zum Sauerstoff erhellt. Diese zeigt sich nicht nur bei Ammoniak und Stickoxyd, sondern auch bei krystallinisch festen Stoffen mit amid-, imid-, nitril- oder nitridartig gebundenem Stickstoff. So gibt z. B. auch Kaliumcyanat mit Kaliumchlorat gute Ausbeuten an Salpeter; Harnstoff, Calciumcyanamid, Magnesiumnitrid werden durch Barium- oder Natrium-superoxyd schon bei mittleren Temperaturen nitrifiziert. Die Natur des Oxydationsmittels spielt hierbei keine besondere Rolle; auch die Konzentration des gebotenen Sauerstoffs beeinflußt nicht die Fähigkeit des Stickstoffs, ohne Verlust Nitrat zu bilden.

Dies zeigen besonders deutlich die folgenden Beispiele der Nitrat-Bildung mit Luft-Sauerstoff. Man kann einen 3—4% NH_3 haltenden trockenen Luftstrom von bedeutender Geschwindigkeit bei 400° und darunter an basischen Kontakten restlos nitrifizieren. Sehr gut eignet sich hierfür Natronkalk, und als Beschleuniger sind unter anderen wirksam Silber, Gold, Kupferoxyd und ganz besonders Nickeloxyd.

Man kann diesen Prozeß mit der natürlichen Salpeter-Bildung vergleichen, er übertrifft diese aber an Leistungsfähigkeit bei weitem, weil man

¹⁾ A. 101, 283 [1857].

²⁾ B. 57, 818 [1924].

durch Erhöhung der Temperatur und des Druckes die Reaktionsgeschwindigkeit fast beliebig steigern kann. Zudem sind Schädigungen durch Gifte oder salpeter-verzehrende Organismen hier ausgeschlossen.

Da bei der Oxydation von Ammoniak Wasser entsteht, könnte man die Anwesenheit von Wasser als erforderlich für die Salpeter-Bildung erachten und annehmen, daß die Nitrifizierung von Ammoniak auf denselben Vorgängen beruhe wie die Salpeter-Gewinnung aus der technischen Ammoniak-Verbrennung, nämlich auf der Umsetzung von zunächst gebildetem Stickoxyd mit Luft, Wasser und Alkalien. Allerdings müßte man noch hinzufügen, daß trotz der niederen Temperatur diese Reaktionen sich so schnell folgten, daß kein Stickoxyd oder Stickdioxyd von der Luft weggeführt werden könnte. Wir fanden aber, daß auch bei vollkommenem Ausschluß von Wasser aus Kaliumcyanat sowie aus Calciumcyanamid im schärfst getrockneten Luftstrom bei 400° und darunter ohne Verlust an gebundenem Stickstoff Nitrat entsteht, wenn dieselben Katalysatoren wie oben, nämlich Silber-Pulver, Kupferoxyd oder Nickeloxyd zugegen sind.

Es ist auffallend, daß bei diesen Versuchen der aus dem gasförmig zutretenden Ammoniak stammende Stickstoff in die krystallin festen Körper zur Nitrit-Nitrat-Bildung vordringt, ohne daß die labilen Zwischenprodukte NO und NO₂ wenigstens teilweise nach außen verloren gehen, und daß auch der anfangs an Kohlenstoff oder Metall in den Nitriden oder Cyanaten krystallin fest gebundene Stickstoff ebenso verlustlos durch den von außen zutretenden Sauerstoff nitrifiziert werden kann, selbst wenn der Sauerstoff nur in der starken Verdünnung der atmosphärischen Luft zu Gebote steht.

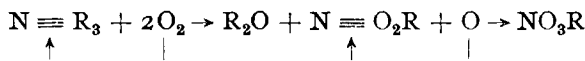
Noch mehr befremdet die Tatsache, daß hier wie bei der technischen Ammoniak-Luft-Verbrennung sich für den Stickstoff keine oder nur sehr geringe Gelegenheit bietet, seine bevorzugte Reaktion auszuführen, nämlich die Bildung des N₂-Moleküles. Diese müßte man erwarten, wenn der Oxydationsvorgang in obigen mannigfaltigen Bildungsweisen von Salpeter zunächst durch Wegnahme von Wasserstoff-, Kohlenstoff- bzw. Metallatomen atomaren Stickstoff freilegen würde. Das Ausbleiben der N₂-Bildung führt zu der Annahme, daß der Sauerstoff gleichzeitig mit der Oxydation der an dreiwertigen Stickstoff gebundenen Atome oder Gruppen den Stickstoff oxydiert, so daß keine Stickstoff-Valenzen freigelegt werden, die mit ihresgleichen das Stickstoff-Molekül N≡N bilden würden. Der eindringende Sauerstoff verdrängt die an Stickstoff gebundenen Wasserstoff-, Kohlenstoff- oder Metallatome, indem er trennend zwischen diese Bindungen eintritt und ohne Valenzwechsel den dreiwertigen Stickstoff in Nitrit überführt, das sich schnellstens zum Nitrat weiter oxydiert.

Den Zutritt des Sauerstoffs ermöglicht der lückenhaft ungesättigte Bau der Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs, wie dies besonders schön das freie Hydroxylamin zeigt. Als teilweise oxydiertes Ammoniak oxydiert sich dieses bei Zimmertemperatur in trockener Luft von selbst weiter unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. Schließt man die Lücke im Hydroxylamin-Molekül durch Salzbildung mittels Säuren, so verschwindet die Empfindlichkeit gegen molekularen Sauerstoff.

Sehr lehrreich für die Frage, auf welchem Weg der Sauerstoff in die Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff eindringt, sind auch die Versuche von

H. Schrader³⁾ über die Autoxydation von Natriumamid. Dieses bildet an der Luft bei Zimmertemperatur zunächst ein gelbliches Peroxyd $\text{NaNH}_2 \cdot \text{O}_2$, aus dem bei feuchter Luft hydratisches Natriumperoxyd, in trockenem Sauerstoff aber Natriumnitrit entsteht. Dieses kann, wie im hiesigen Laboratorium beobachtet wurde, stattfinden, wenn Natriumsuperoxyd längere Zeit in mangelhaft verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, und dann beim Schmelzen mit organischen Stoffen gefährliche Explosionen bewirken.

Auch die Oxydation von Ammoniak und seinen Abkömmlingen durch freien Sauerstoff wird eingeleitet durch Anlagerung von Peroxyd-Sauerstoff an den dreiwertigen Stickstoff. Von da aus erfolgt die Verdrängung von Wasserstoff, Kohlenstoff oder Metall durch den Sauerstoff, so daß ohne Valenzverminderung zunächst Nitrit entsteht, das alsbald zum stabilen Nitrat weiteroxydiert wird nach dem Schema:



Die Vorgänge bei der technischen Ammoniak-Verbrennung liegen zwar wegen der hohen Temperaturen außerhalb des hier besprochenen Gebietes, aber es besteht doch insofern Übereinstimmung, als auch dort der Ammoniak-Stickstoff fast quantitativ oxydiert wird und die Bildung des N_2 -Moleküls nahezu gänzlich unterbleibt, wenn die Temperatur nicht über 600° steigt. Daß zunächst nur Stickoxyd nachweisbar auftritt, spricht nicht gegen unsere Auffassung vom verdrängungsweisen Übergang des dreiwertigen Ammoniak-Stickstoffs in dreiwertigen Nitrit-Stickstoff; denn am Kontakt der Ammoniak-Verbrennung (Platin oder Eisenoxyd-Wismutoxyd) herrschen Temperaturen von 500° bzw. 600° , bei denen nur Stickoxyd bestehen kann. Senkt man die Temperatur des Kontaktes, z. B. Platin-Asbest, unter Rotglut, so entweichen dicke Nebel von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat, was unsere Auffassung bestätigt.

Bei unseren Versuchen und bei der natürlichen Nitrifizierung wird die salpetrige Säure vor diesem Zerfall in Stickoxyd bewahrt, indem sie sogleich als Salz gebunden und dann zum beständigen Nitrat weiteroxydiert wird.

Steht der Sauerstoff in konzentriertester, aktivster Form zu Gebote, wie beim Auftreffen von Ammoniak auf Kaliumchlorat, so kann die Oxydation des Stickstoffs so schnell verlaufen, daß es keinen Sinn mehr hat, einzelne Glieder der Reaktion zu bezeichnen. Der Sauerstoff des Chlorates wird sogleich alle Valenzen des Stickstoffs erfassen zur Nitrat-Bildung unter Eliminierung des Chlors, so daß es rein formal zulässig ist, hier von einer Verdrängung des Chlors durch Stickstoff zu sprechen. In diesem Sinne inöge unsere frühere Bezeichnung der Salpeter-Bildung aus Kaliumchlorat und Ammoniak aufgefaßt werden.

Beschreibung der Versuche.

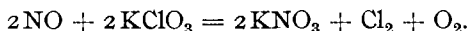
Der qualitative Nachweis von Nitrit ließ sich ohne weitere Umstände mit Langes Reagens vornehmen. Weil die Nitrit-Mengen stets sehr gering waren im Vergleich zum entstandenen Salpeter, wurde das Nitrit mit diesem zusammen quantitativ bestimmt durch Überführung in Ammoniak mit Devardascher Legierung. Waren Cyanat oder Cyanamid zugegen, so wurden

³⁾ Z. a. Ch. 108, 44 [1919].

diese vor der Reduktion des Nitrates durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, dann durch Abdampfen mit überschüssiger Kalilauge und Erhitzen auf 150° zerstört. Zudem sicherten wir die Nitrat-Bestimmungen durch den Farbvergleich der Eisenvitriol-Schwefelsäure-Reaktion mit Nitrat-Lösungen von bekanntem Gehalt.

I. Die Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumchlorat konnte in der früher⁴⁾ beschriebenen Weise untersucht werden, indem gelöstes Kaliumchlorat auf poröse Tonscherben gebracht und eingetrocknet wurde.

Das Stickoxyd war mit etwa der 4-fachen Menge Stickstoff verdünnt und frei von höheren Oxyden. Die Umsetzung zu KNO₃ und KCl begann bei 210° und verlief mit gesteigerter Temperatur bis 300° beschleunigt, aber viel weniger lebhaft als mit Ammoniakgas, weil dieses unter Oxydation des Wasserstoffs viel mehr Wärme entwickelt als das Stickoxyd bei seiner weiteren Oxydation. Auch wird neben Chlor hier Sauerstoff in beträchtlichem Maße frei, weil er in bezug auf das zur Nitrat-Bildung gebotene Alkali überschüssig ist gemäß der Gleichung:



Nebenher verläuft in mit der Temperatur steigendem Grade der bekannte Zerfall in Chlorid und Sauerstoff.

Der frei werdende Sauerstoff oxydiert im Gasraum überschüssiges Stickoxyd, so daß im Unterschied von der Ammoniak-Chlorat-Reaktion bedeutende Mengen Nitrit und Nitrat in den alkalischen Vorlagen erscheinen.

Beispiel: 3.68 g KClO₃ gaben bei 210—230° als Rückstand 1.848 g KNO₃ neben 0.884 g KCl, und in den Vorlagen Nitrit + Nitrat entsprechend 4.83 g KNO₃, sowie Hypochlorit und Chlorid entsprechend 1.25 g KCl. Bei höherer Konzentration des Stickoxydes wächst das Verhältnis KNO₃/KCl z. B. gefunden aus 4.3 g KClO₃ im Rückstand 2.40 g K₂NO₃ und 0.83 g KCl, d. h. der Sauerstoff des Chlorates wird voraussetzungsgemäß vom konzentrierteren Stickoxyd besser ausgenutzt als vom verdünnten, und der Zerfall des Chlorates in Chlorid und Sauerstoff geht zurück.

Die dem Stickoxyd eigene leichte Oxydierbarkeit fehlt bekanntlich dem innerlich gesättigten Stickoxydul N≡N=O, und dementsprechend zerfällt Kaliumchlorat bei Temperaturen von 360° an im Stickoxydul-Strom allmählich zu Chlorid und Sauerstoff, ohne daß Nitrit oder Nitrat im Rückstand oder in den Vorlagen auftreten.

Daß erhitztes Chlorat gegen Wasserstoff ziemlich träge ist, weiß man aus dem bekannten Vorlesungsversuch der Verbrennung von Kaliumchlorat im Wasserstoff-Strom, der nur gelingt, nachdem das Chlorat an einer heißen Bunsen-Flamme zur Verbrennung mit dem Gas gebracht worden ist.

Auch Kohlenoxyd ist auffallend gleichgültig gegen erwärmtes Kaliumchlorat.

In einem langsamen Strom von 40% CO und 60% N₂ trat erst bei 290° am Chlorat etwas CO₂ auf, und diese Oxydation blieb bis zu 350° recht geringfügig. Das Chlorat zerfiel langsam zu Chlorid und Sauerstoff, der zum allergrößten Teil wirkungslos entwich.

Diese Trägheit energisch verbrennbarer Gase gegen erwärmtes Kaliumchlorat steht in auffallendem Gegensatz zu dem früher beschriebenen Verhalten des Ammoniaks, das schon unter 200° einsetzt und unter Temperatursteigerung progressiv das Chlorat zerstört. Das Ammoniak wird leichter adsorbiert, und der sich oxydierende Stickstoff erfährt in seinem Streben zur

⁴⁾ B. 57, 823 [1924].

Nitrat-Bildung das die Chlorat-Moleküle stabilisierende Alkali, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Dagegen sind die aus H_2 oder CO an der Oberfläche des Chlorates mehr zufällig gebildeten H_2O - oder CO_2 -Moleküle zu weiterem Eindringen nicht fähig, und sie verlassen die nur spurenweise angegriffene Oberfläche mit dem vorübergleitenden Gasstrom.

II. Oxydation von Kaliumcyanat mit Kaliumchlorat sowie von Magnesiumnitrid, Calciumcyanamid, Harnstoff mit Natrium- oder Bariumsuperoxyd.

Obwohl das Kaliumcyanat $NC.OK$ aus dem Cyanid durch Oxydation entsteht, wird es doch von Chlorat sehr heftig weiteroxydiert. Wird z. B. ein Gemenge von 2 g $NC.OK$ mit 4.5 g $KClO_3$ erhitzt, so tritt zunächst lebhaft Gasentwicklung ein und dann erfolgt starke Explosion. Durch gebrannten Kalk oder trockene Soda kann man die Reaktion mäßigen, und dann entsteht ohne Feuererscheinung neben Kohlendioxyd und Chlorid Salpeter in großen Mengen.

Z. B. 2 g $NC.OK$ + 4.5 g $KClO_3$ + 6.5 g Na_2CO_3 kommen bei vorsichtigem Erwärmen bald in Reaktion, die sich durch rasch fortschreitendes Sintern kundgibt, doch kann bei flacher Ausbreitung trotz der erheblichen Wärme-Entwicklung Entzündung vermieden werden; im abziehenden Gas war viel CO_2 nachzuweisen, der Rückstand enthielt 0.935 g KNO_3 = 37.4 % der aus dem Cyanat-Stickstoff möglichen Salpeter-Menge.

Harnstoff mit Natriumsuperoxyd verpufft beim Erwärmen lebhaft, nach Verdünnen mit der doppelten Menge gebranntem Kalk entsteht bei ausreichenden Mengen Peroxyd sehr viel Nitrat.

Aus Magnesiumnitrid (1 g) mit Natriumsuperoxyd (8 g) kann man nach vorsichtigem Anwärmen unter leicht fortschreitender Reaktion ohne Feuererscheinung 0.2 bis 0.25 g $NaNO_3$ erhalten.

Kalkstickstoff (5.5 g) mit Bariumsuperoxyd (30 g) gibt schon bei 60–80° bald nachweisbare Mengen von Nitrit und schließlich sehr viel Nitrat.

Kalkstickstoff (1 g) mit Natriumsuperoxyd (10 g) tritt nach stellenweisem Anwärmen bald in Reaktion, die sich ohne Feuererscheinung durch die ganze Masse fortpflanzt. Gefunden werden 0.687 g $NaNO_3$, das sind 65 % der dem Cyanamid-Stickstoff entsprechenden Ausbeute; daneben sind nur Spuren von Nitrit vorhanden.

Diese Beispiele zeigen die zum Teil recht glatte und bei mäßigen Temperaturen einsetzende Oxydierbarkeit des krystallin gebundenen Stickstoffs durch verschiedenartige Oxydationsmittel in fester Form.

III. Oxydation von Kaliumcyanat, Ammoniak, Kalkstickstoff mit Luft bei niederen Temperaturen, Reduktion von Nitrat zum Cyanid.

Um für die folgenden Versuche die anzuwendende Temperatur nach oben hin zu begrenzen, wurde zunächst die Beständigkeit von Kaliumnitrat bestimmt durch manometrische Messung der Gasentwicklung und Nachweis des beim Zerfall gebildeten Nitrites. Durch organische Staubteilchen kann schon bei 415° schwache, bald aufgehörende Gasentwicklung veranlaßt werden. Erst von 465° an wird bei reinstem KNO_3 merklich und anhaltend Sauerstoff entwickelt unter Nitrit-Bildung, aber dieser Zerfall wird mit steigender Temperatur nur mäßig beschleunigt, bis bei 580° eine erhebliche Geschwindigkeit erreicht ist. Wir hielten bei unseren Versuchen die Temperatur bei 400° und darunter, um das entstehende Nitrat vor der Zersetzung durch die reduzierend wirkenden Ausgangsstoffe zu bewahren.

1. Salpeter-Bildung aus Kaliumcyanat und Luft.

Gemenge von je 1.0 g NC.OK (Kaliumcyanat etwa 90-proz.) mit 1.5 g Na_2CO_3 und 1 g porösen Tonsplittern wurden im Heräus-Ofen bei 400° 3 Stdn. lang einem Strom von insgesamt 30 l Luft ausgesetzt. Diese war mit Kalilauge, Natronkalk und Phosphor-pentoxyd gereinigt sowie vollkommen getrocknet. Die gefundene Nitrat-Menge blieb um 0.036 g KNO_3 , stieg nach Beimengung von 0.2 g Kupfer oder Nickel-Pulver auf etwa 0.043 g, von 1 g basischem Kupfercarbonat auf 0.045 g, von 1.0 g Nickelcarbonat auf 0.096 g, von 0.2 g Silber-Pulver auf 0.163 bis 0.176 g KNO_3 . Bei 460° sanken die Ausbeuten etwa auf die Hälfte, bei 350° blieben sie nahezu gleich mit den bei 400° erhaltenen.

Nächst dem Silber erweist sich hier auch das Gold (auf poröse Tonsplitter aufgebrannt) gut wirksam = 0.09 g KNO_3 auf 1 g NC.OK. Wird die Luft nicht mit Phosphor-pentoxyd, sondern nur mit Natronkalk getrocknet, so steigt die Ausbeute mit 0.2 g Silber-Pulver bei 400° von 0.176 g KNO_3 auf 0.252 g KNO_3 , das sind etwa 22 % der aus dem Cyanat-Stickstoff berechenbaren Nitrat-Menge.

Der günstige Einfluß kleiner Mengen Wasserdampf in der zugeleiteten Luft beruht wohl auf primärer Spaltung des Cyanates in Carbonat und Ammoniak, das nach dem Folgenden restlos und schnell Nitrat bildet; aber die vorausgehenden Versuche mit schärfst getrockneter Luft zeigen, daß auch ohne Hydrolyse das Cyanat durch Luft nitrifiziert wird, allerdings langsamer, weil die Oberfläche während des Prozesses dicht zusammensintert. Ein Verlust an Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden; denn es bleibt neben dem gebildeten Salpeter das noch nicht oxydierte Cyanat erhalten.

Es gelingt somit, auch den krystallinisch gebundenen Stickstoff des Kaliumcyanates bei mittleren Temperaturen durch Luft zu nitrifizieren, ohne daß gasförmige Zwischenprodukte austreten. Der Sauerstoff tritt an die Stelle von Kohlenstoff im $\text{N} \equiv \text{C} - \text{OK}$ -Molekül und bildet zunächst wohl Nitrit, das aber schnellstens zu Nitrat weiteroxydiert wird. Da Kaliumcyanat durch Oxydation von Kaliumcyanid im trockenen Luftstrom bei mäßigen Temperaturen entsteht, gilt das Gesagte auch für die Überführung von Cyanid in Nitrat.

2. Demgemäß liegt es nahe, zu untersuchen, ob auch die Umkehrung der vorstehenden Reaktion, nämlich die Reduktion von Nitrat zu Cyanid möglich ist. Dies scheint nach Berthelot⁵⁾ mittels Kohle und Salpeter sehr wohl zu gelingen; aber die dort formulierte Gleichung:



ist nur fingiert.

Unter den verschiedensten Bedingungen des Abbrennens erhielten wir aus zahlreichen Mischungen verschiedener Kohlen mit Kaliumnitrat höchstens 0.025 g KCN auf 1 g KNO_3 , das sind etwa 4 % der berechneten KCN-Ausbeute.

Hierzu wurde ein Gemisch gleicher Teile Kaliumnitrat und Faulbaumkohle zu Pastillen gepreßt, in einem schmalen Porzellantiegel abgebrannt. In lockerer Form gibt dasselbe Gemisch nur 1 % Ausbeute. Die abziehenden Gase enthielten weder Cyan noch Blausäure.

Zusätze von Eisen, Zinkstaub, Magnesiumfeile verminderten die Ausbeute; dagegen lieferte die Beigabe von Kalkstickstoff (1 Tl. auf 1 Tl. Weidenkohle und 1.5 g KNO_3) 7 % und Kalkstickstoff (5 Tle. auf 4 Tle. KNO_3) 11 % der aus dem Nitrat berechneten Menge KCN. Doch wird diese Steigerung wohl hauptsächlich bewirkt durch die bekannte Cyanid-Bildung aus Calciumcyanamid, Kohle und Alkalisalzen und weniger durch eine bessere Ausnützung des Salpeter-Stickstoffs. Eine solche tritt erst ein, wenn man die Wärme-Entwicklung steigert, z. B. durch Calciumcarbid-Zusatz (1 Tl. auf 1 Tl. Weiden-

⁵⁾ A. ch. [5] 9, 154.

kohle und 1.5 Tle. KNO_3), was 9.5% KCN-Ausbeute gibt, oder durch Aluminiumcarbid (1 Tl. auf 1 Tl. Weidenkohle und 1 Tl. KNO_3), womit 11% erreicht wurden.

Es ist zwar nicht ausgeschlossen, daß man noch bessere Ausbeuten an Cyanid erhalten kann, aber es läßt sich voraussehen, daß hierfür die hohen Temperaturen von über 800° erforderlich sein werden, wie sie ja auch für die Darstellung von Cyanid aus Alkalicarbonat, Kohle und Stickstoff gelten.

Dies und die starken Verluste an gebundenem Stickstoff berechtigen zu dem Schluß, daß die Cyanid-Bildung aus Nitrat und Kohle nicht als Umkehrung der Nitrifizierung von Cyanid-Cyanat anzusehen ist, insofern als der Stickstoff seinen Platz verläßt und nachträglich als Gas auf das glühende Verbrennungsprodukt, nämlich Kaliumcarbonat und überschüssige Kohle, zurückwirkt.

3. Die Oxydation von Ammoniak durch Luft zu Nitrat gelingt bei Temperaturen weit unterhalb Rotglut, wenn diese Gase auf basische Kontakte geleitet werden, und man kann mit relativ kleinen Oberflächen bedeutende Mengen Ammoniak in kurzer Zeit als Nitrat ohne Verlust binden, wenn geeignete Überträger zugesetzt werden. Mit der Temperatur fällt naturgemäß die Geschwindigkeit des Umsatzes; doch ist diese bei $380-400^\circ$ sehr erheblich, und sie kann durch Druck außerordentlich gesteigert werden.

Z. B. wurden 10 l Luft mit 0.26 g NH_3 , durch Natronkalk getrocknet, in 2 Stdn. bei 400° auf Gemische aus 4 g Natronkalk mit 2 g porösen Tonsplittern geleitet. Diese Gemische waren zwischen Nickel-Drahtnetzen in einem Tiegel locker ausgebreitet.

Auf 10 l Luft und 0.26 g NH_3 werden erhalten: Ohne weiteren Zusatz 0.21 g NaNO_3 ; mit 1 g Kupfercarbonat 0.26 g NaNO_3 ; mit 0.5 g Nickel-Pulver 0.33 g NaNO_3 ; mit 0.5 g Silber-Pulver 0.77 g NaNO_3 ; mit 1 g Nickelcarbonat 1.18 und 1.26 g NaNO_3 neben Nitrit = 0.005 g N_2O_3 . Die letzteren Werte entsprechen 90 bzw. 97% der aus dem verbrauchten NH_3 berechneten Salpeter-Ausbeute.

Die Aufnahme des Ammoniaks aus dem Gasstrom und die Oxydation zu Nitrat ist somit schon unter diesen einfachsten Versuchsbedingungen vollständig. Die gewöhnlichen Beimengungen im rohen technischen Ammoniak, wie Kohlenwasserstoffe, Cyanide, Sulfide, Phosphorwasserstoff (bei der Darstellung aus Kalkstickstoff) schaden nicht; sie werden zusammen mit dem Ammoniak oxydiert. Aus dem mit Salpeter gesättigten Produkt wird dieser mit Wasser ausgezogen, und der Rückstand ist nach Ersatz des nitratisierten Alkalis von neuem reaktionsfähig. Neben den Alkalien lassen sich auch Erdalkalien sowie die betreffenden Carbonate verwenden; doch darf die vorkommende Höchsttemperatur nicht zum Zerfall der betreffenden Nitrate ausreichen.

4. Technischer Kalkstickstoff (Calciumcyanamid + Kohle + Kalk) von 18.33% N-Gehalt läßt sich schon bei Temperaturen unter 200° nitrifizieren, wenn man ihn, mit Natronkalk und Kupferoxyd vermischt, in flacher Schicht mehrere Tage lang der Luft aussetzt.

Bei 400° verläuft diese Oxydation viel schneller (in 3 Stdn. bis etwa zur Hälfte des vorhandenen Stickstoffs), und bis 450° wächst die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter; doch ist es erforderlich, anfangs nicht über 400° zu gehen, weil sonst der neben dem Cyanamidcalcium stets vorhandene Kohlenstoff das schon gebildete Nitrit und Nitrat unter stellenweisem Aufglühen zerstören könnte. Ist genügend Kupferoxyd oder sonstiger Sauerstoff-

Überträger zugegen, so wird hierdurch der Kohlenstoff alsbald wegoxydiert, und dann kann man die Temperatur bis 450° steigern, um die Nitrat-Bildung zu beschleunigen.

Um die Wirksamkeit verschiedener Überträge genauer vergleichen zu können, wurden die Versuche zunächst nur bis zu etwa 35-proz. Cyanamid-Salpeter-Umsatz geleitet, was mit einem trocknen Luftstrom (mit SO_4H_2 , CaCl_2 , Natronkalk gereinigt) bei 380° in 3 Stdn. erreicht wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 l/Minute und Gemischen aus 2 g Kalkstickstoff (18.33 % N-Gehalt) + 3 g trockner Soda + 2 g porösen Tonsplittern, die zwischen Nickel-Drahtnetzen aufgelockert waren.

Eisen-Pulver, Natriumvanadinat bleiben als Zusätze wirkungslos, Nickel- oder Kupfer-Pulver gaben sehr deutlich Nitrit und Nitrat, Silber-Pulver (1 g) gab 14 %, Kupfercarbonat (1 g) gab 35 %, Nickelcarbonat (1 g) gab 38 % der berechneten Salpeter-Ausbeute. Daneben blieb das nicht oxydierte Calciumcyanamid erhalten, denn es konnte stets die entsprechende Menge Cyanamid als gelbes Silbersalz gewogen werden.

Bei längerer Dauer der Versuche steigt natürlich die Nitrat-Ausbeute, während das Cyanamid zurückgeht.

Hier wie bei der vorhin beschriebenen Ammoniak-Oxydation steht somit von den bisher untersuchten Überträgern das Nickelcarbonat obenan, und man könnte folgern, daß diese Nitrifizierung von Kalkstickstoff auf einer hydrolytischen Abspaltung von Ammoniak beruhe, da die oben angegebenen Trocknungsmittel nicht vollkommen ausreichen dürften.

Deshalb wurden Parallelversuche ausgeführt, in denen die Luft mit 6-proz. Kalilauge angefeuchtet und durch ein kurzes Natronkalkrohr nur teilweise getrocknet war. Diese ergaben bei gleicher Temperatur, Luftmenge und Versuchsdauer bei 1 g Kupfercarbonat 34 % Nitrat statt 35 % (siehe oben), bei 1 g Nickelcarbonat 30 % Nitrat statt 38 % (siehe oben). Anfeuchten des Luftstromes mit Eiswasser änderte für Kupfercarbonat den Wert von 34 % auf 32 %.

Die primäre Abspaltung von Ammoniak durch den Wasserdampf im Luftstrom bewirkt also zumindest keine Förderung der Nitrat-Bildung, doch dürften sehr geringe Mengen Wasserdampf beschleunigend wirken; denn schärfste Trocknung des Luftstromes mit SO_4H_2 , Natronkalk, P_2O_5 drückte die Ausbeute von 34 % Nitrat auf 31 % herab für Kupfercarbonat, erhöhte sie aber von 14 % auf 15 % für Silber-Pulver bei stets gleicher Temperatur, Gasmenge und Versuchsdauer.

Es liegt also hier doch eine direkte Oxydation des im Calciumcyanamid gebundenen Stickstoffs zum Nitrat vor, die, wie wir später zeigen werden, durch gewisse Hilfsmittel⁶⁾ sehr beträchtlich über das vorhin gegebene Maß hinaus beschleunigt werden kann. Insbesondere ist hier erhöhter Druck von großem Vorteil.

In allen den vorausgegangenen Fällen der Stickstoff-Oxydation kann man namentlich zu Anfang der Reaktionen recht deutlich Nitrit nachweisen, und zwar um so mehr, je schneller die Oxydation im ganzen verläuft. Gegen das Ende zu, wenn die Nitrat-Bildung ihren größten Wert erreicht hat, nimmt der Nitrit-Gehalt wieder ab. Es geht demnach, wie schon eingangs erwähnt worden ist, der dreiwertige Stickstoff aus dem Ammoniak und seinen Abkömmlingen zunächst in den dreiwertig oxydierten Zustand des Nitrits über, und dieses wird unter obigen Versuchsbedingungen stets mit erheblicher Schnelligkeit zum Nitrat weiter oxydiert.

⁶⁾ Die hier beschriebenen Verfahren zur Nitrifizierung von Ammoniak und von Kalkstickstoff sind zum Deutschen Reichspatent angemeldet.