

412. K. A. Hofmann und Ulrich Hofmann: Einwirkung von molekularem Sauerstoff und Wasserstoff auf Natriumazid.

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1926.)

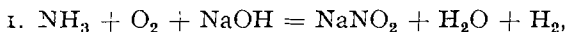
In unserer vorausgehenden Mitteilung¹⁾ ist nachgewiesen worden, daß Ammoniak durch Luft-Sauerstoff restlos zu Nitrat oxydiert werden kann, bei Temperaturen weit unterhalb Rotglut, wenn dieses Gasgemisch auf basische Kontakte geleitet wird. Dabei entsteht zunächst Nitrit, das dann weiterhin vollends in Nitrat übergeht.

Der quantitative Verlauf dieser Reaktion bei niederen Temperaturen von 400° abwärts bis unter 160° schließt die Möglichkeit aus, daß hieran die bekannte Ammoniak-Luft-Verbrennung zu Stickoxyd beteiligt sei. Zudem kann man auch bei raschem Durchtritt des Ammoniak-Luft-Gemisches durch dünne Schichten unserer basischen Kontakte keine freien Stickoxyde nachweisen, und die Reihenfolge der Wirksamkeit aktivierender Zusätze ist hüben und drüben durchaus verschieden.

Z. B. eignen sich für die Ammoniak-Verbrennung zu Stickoxyd sehr gut Eisenoxyd bzw. dieses im Gemisch mit Wismutoxyd als Kontakte, von denen ersteres nach B. Neumann bei 670° = 90 %, letzteres bei 600° = 95 % Ausbeute an Stickoxyd gibt. Bei unserem Verfahren sind diese Stoffe wirkungslos, dagegen beschleunigen Kupfer, Silber und ganz besonders Nickel als Oxyde oder Metalle die Bildung von Nitraten aus Ammoniak und Luft an basischen Kontakten sehr erheblich.

Die ausnehmende Stellung von Nickel unterscheidet unser Verfahren auch charakteristisch von der bekannten Oxydation des Ammoniaks in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur, die nach Erich Müller²⁾ durch ein höheres Kupferoxyd vermittelt wird, desgleichen von der Ammoniumnitrit-Bildung am Platin-Asbest.

Wir werden später ausführlich über unsere Fortschritte auf dem Gebiete der Ammoniak-Salpeter-Bildung berichten und wollen hier zunächst versuchen, den Reaktionsverlauf aufzuklären. Hierfür ist zunächst wichtig die Feststellung, daß Ammoniak und molekularer Sauerstoff nicht wie bei der üblichen Ammoniak-Verbrennung zunächst Stickoxyd geben, sondern in einem Zuge Nitrit als erstes nachweisbares Produkt liefern gemäß:



wobei der Wasserstoff nebenher zu Wasser und weiterhin das Nitrit zu Nitrat oxydiert werden.

Ferner ist nachgewiesen, daß der molekulare O₂ auch in der erheblichen Verdünnung, wie sie die Luft bietet, dem viel konzentrierteren Sauerstoff typischer Oxydationsmittel weit überlegen ist, indem er ohne Stickstoff-Verlust alles Ammoniak zu Nitrit und dann zu Nitrat oxydieren kann, während unter sonst gleichen Bedingungen Bleidioxid, höhere Manganoxyde, Bariumsuperoxyd unter bedeutendem Stickstoff-Verlust viel geringere Nitrit-Nitrat-Ausbeuten geben.

Diese besondere Wirksamkeit des molekularen O₂ erinnert an sein analoges Verhalten gegen die freien Valenzen von atomarem Wasserstoff, Alkalimetallen und organischen Radikalen wie Triphenylmethyl, und obige Reaktionsgleichung läßt vermuten, daß hier die Gruppe H.N::: oder ihr

¹⁾ B. 59, 204 [1926].

²⁾ Z. El. Ch., Januar-Heft 1926.

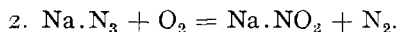
Metallsalz $\text{Me.N}:::$ die glatte Aufnahme von Sauerstoff zu $\text{Me.N}:::\text{O}_2$ vermittelt, woraus dann durch Umlagerung das Nitrit entsteht.

Um die Hypothese der zeitweisen Existenz freier Reste zu vermeiden, ist es wohl besser, anzunehmen, daß im Ammoniak vor seiner thermischen Dissoziation eine Lockerung bzw. Weitung eintritt, die man durch das Schema $\text{H.N} \leftrightarrow \text{H}_2$ verbildlichen kann. Das durch die Affinitätsreste des Stickstoffes angezogene O_2 -Molekül dringt in diese Weitung ein und verdrängt den Wasserstoff, der dann zu Wasser oxydiert werden kann.

Im Folgenden verstehen wir unter Resten oder Gruppen mit der Schreibweise $\text{H.N}:::$ oder $\text{Me.N}:::$ die durch Wärme-Bewegung in ihren Bindungen gelockerten und dadurch reaktionsfähig gewordenen Molekülteile. Ihr Verhalten läßt sich prüfen an den im Sinne von $\text{Me.N} \leftrightarrow \text{N}_2$ thermisch leicht spaltbaren oder lockerbaren Aziden.

Nach den Untersuchungen von Th. Curtius und A. Bertho³⁾, sowie von K. F. Schmidt⁴⁾ verhalten sich viele Azide, wie auch die Stickstoffwasserstoffsäure selbst, beim Erwärmen so, als ob sie in die Reste $\text{R.N}:::$ bzw. $\text{H.N}:::$ zerfielen, die mit organischen Verbindungen in sehr auffälliger Weise reagieren, wie dies besonders deutlich die Bildung von Anilin nach: $\text{H.N}:::\text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$ erweist. Mit Schwefelsäure kann nach K. F. Schmidt die Imingruppe teilweise zu $\text{NH}_2.\text{OH}$ hydratisiert werden; verd. Säuren liefern Ammoniumsalze und Stickstoff. Auch kann sich der Rest $\text{H.N}:::$ zum Diimid polymerisieren, das sogleich zu N_2 und N_2H_4 disproportioniert wird.

Wir fanden, daß Natriumazid bei seiner thermischen Auflockerung in einer Sauerstoff-Umgebung nahezu vollständig in dem gemäß 1 erwarteten Sinne reagiert:

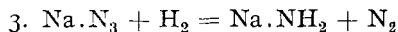


Katalysatoren oder Überträger sind hierbei unnützlich; wohl aber ist die Gegenwart von freiem Alkali erforderlich, um die Umlagerung von $3 \text{Na.N}:::$ in $\text{Na}_3\text{N} + \text{N}_2$ so lange zu verzögern, bis die Sauerstoff-Moleküle durch die Stickstoff-Zone herankommen können.

Die glatte Anlagerung: $\text{Na.N}:::\text{O}_2$ mit folgender Nitrit- und Nitrat-Bildung läßt sich durch Oxydationsmittel wie CuO , MnO_2 , PbO_2 hier ebenso wenig ersetzen wie bei unserer Ammoniak-Nitrit-Nitrat-Bildung nach 1. Diese Stoffe befördern nur die N_2 -Abspaltung, indem sie das Natrium weg-oxydieren. Dagegen können Superoxyde wie Bariumsuperoxyd, weil sie molekularen O_2 abgeben, ebenso wirken wie gasförmig zugeführter O_2 .

Diese beim Natriumazid aufgefundenen Analogie spricht für unser in 1 aufgestelltes Reaktionsschema der Ammoniak-Oxydation.

Ähnlich wie das O_2 -Molekül kann vom thermisch gelockerten Azid auch das H_2 -Molekül ohne Aktivatoren glatt aufgenommen werden nach:



mit nachfolgender Abspaltung von NH_3 durch Wasserstoff oder Wasserdampf.

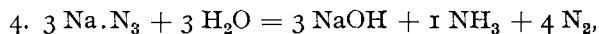
Dieser Umsatz 3 ist gegen die unter 2 formulierte Oxydation des Azides insofern begünstigt, als der leicht diffundierende H_2 die N_2 -Zone des zerfallenden Azides genügend schnell durchdringen kann, um die Umlagerung von $3 \text{Na.N}:::$ zu $\text{Na}_3\text{N} + \text{N}_2$ zu verhindern, auch wenn kein freies Alkali zugegen ist.

³⁾ B. 59, 565, 589 [1926].

⁴⁾ B. 57, 704 [1924] und C. 1925, I 1572.

Wird das Natriumazid in CO₂-Atmosphäre zersetzt, so treten die Na.N:::-Reste unter N₂-Abgabe zu Na₃N zusammen, das äußerst leicht zu 3 NaOH und NH₃ hydrolysiert wird, selbst dann, wenn der Wasserdampf in sehr geringen Konzentrationen eintritt.

Schon im schwach angefeuchteten CO₂-Strom verläuft oberhalb 250° der Umsatz nach:

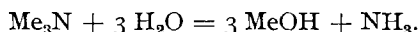


wobei nur $\frac{1}{3}$ der aus 3 folgenden NH₃-Menge erhalten wird.

Beschreibung der Versuche.

I. Zerfall von Natriumazid im CO₂-Strom.

R. Suhrmann und Kl. Clusius⁵⁾ haben gefunden, daß Na.N₃ im Hochvakuum bei 275° glatt in Natrium und Stickstoff zerfällt, während K.N₃ und Rb.N₃ bei 355° bzw. 395° den Stickstoff zu 20% bzw. 40% in Form von Nitrid zurückhalten. Aus den Arbeiten von Franz Fischer und F. Schröter⁶⁾ folgt, daß auch das Natriumnitrid existenzfähig ist; doch ist es unbeständiger als die Nitride der schwereren Alkalimetalle. Mit Wasser reagieren diese Nitride sehr lebhaft nach:



Da wir bei der thermischen Zersetzung von NaN₃ in indifferenten, feuchten Gasen stets beträchtliche Mengen Ammoniak fanden, nehmen wir an, daß wenigstens unter Atmosphärendruck Na₃N zwischendurch gebildet wird, und daß der Zerfall nicht unmittelbar zu freiem N₂ und Natriumdampf führt. Letzterer müßte mit Wasserdampf freien H₂ geben; wir fanden aber auch bei stark angefeuchtetem Gas-Strom stets nur ganz untergeordnete Mengen freien Wasserstoff.

Das Natriumnitrid kann aus dem Azid mittelbar entstehen, wenn dieses zunächst nach 1. Na.N₃ = Na.N::: + N₂ zerfällt und der Rest nach 2. 3 Na.N = Na₃N + N₂ sich weiterhin umsetzt.

Aus 1 und 2 mit nachfolgender Hydrolyse ergibt sich die Gesamtgleichung 3: 3 NaN₃ + 3 H₂O = 4 N₂ + 1 NH₃ + 3 NaOH, nach der $\frac{1}{9}$ des N-Gehaltes als NH₃ austritt.

Diese Reaktion konnten wir quantitativ durchführen, indem wir Natriumazid, mit der 10-fachen Menge gebrannter Magnesia oder Soda und Tonscherben verdünnt, im CO₂-Strom, der mit Wasser von 70° angefeuchtet war, so langsam zersetzten, daß die Temperatur in 3 Stdn. auf 340° stieg. Das Natriumazid (Raschig) enthielt nach der Elementaranalyse 96.8% des für NaN₃ berechneten N-Gehaltes und war somit praktisch rein.

0.1372 g NaN₃: 60.3 ccm N₂ (0°, 760 mm), 12.0 mg NH₃.

Nach Gesamtgleichung 3 für $\frac{8}{9}$ des N-Gehaltes berechnet 63.04 ccm freier N₂ und für $\frac{1}{9}$ des N-Gehaltes berechnet 11.9 mg NH₃.

Das abströmende Gas, über Kalilauge im Azotometer aufgefangen, enthielt außer obiger Stickstoff-Menge noch 2.2 ccm CO und 2.9 ccm H₂. Natriumdampf kann also nur in ganz untergeordnetem Maße aufgetreten sein, während Gesamtgleichung 3 fast ausschließlich zur Geltung kam.

Hierfür genügen schon viel geringere Konzentrationen des Wasserdampfes, wie sie durch Waschen des CO₂-Stromes mit Wasser von 20° bei-

⁵⁾ Z. a. Ch. 152, 52 [1926].

⁶⁾ B. 43, 1465 [1910].

gemengt werden. Selbst das Trocknen des Gases mit konz. Schwefelsäure und Chlorcalcium verhindert nicht die teilweise Bildung von Ammoniak, weil das Natriumnitrid gegen Spuren von Wasserdampf noch sehr empfindlich ist. Nach Trocknen mit Phosphorpentoxyd bleibt die NH_3 -Bildung aus, und man erhält fast den gesamten Stickstoff des Azides als N_2 .

Die Reduktion von feuchtem CO_2 zu CO bleibt stets sehr gering, ebenso wie die von H_2O zu H_2 ; mit 0.13–0.15 g NaN_3 erreicht man höchstens 2.5 ccm CO und 3 ccm H_2 . Da in den Rückständen weder Ameisensäure noch Oxalsäure enthalten waren, kann somit bei der Zersetzung von Na_3N im feuchten CO_2 -Strom kein Reduktionsvorgang in beachtenswertem Maße stattfinden, und demgemäß ist ein primärer Zerfall in Natrium und Stickstoff bei Atmosphärendruck nicht anzunehmen. Solange noch genügend Wasserdampf vorhanden ist, wenn auch in sehr geringen Konzentrationen, um das Na_3N zu hydrolysieren, wird das Natrium als Hydroxyd abgespalten unter Ammoniak-Entwicklung.

II. Oxydation von Natriumazid zu Nitrit und Nitrat.

Zersetzt man das mit trockner Soda 20-fach verdünnte Natriumazid wie unter I im fast trocknen CO_2 -Strom bei allmählichem Anstieg der Temperatur auf 350° nach Mischung mit MnO_2 (gefällt) (8 g auf 0.15 g NaN_3), PbO (15 g, desgl.), CuO (8 g, desgl.), so können diese Zusätze die NH_3 -Abspaltung durch Spuren von Wasserdampf nicht ganz verhindern, weil das Nitrid Na_3N gegen H_2O empfindlicher ist als gegen obige Oxydationsmittel. Nur in sehr geringem Maße findet die Bildung von Nitrit und Nitrat statt, wodurch die Menge des frei werdenden N_2 auf etwa 85% der berechneten herabgesetzt wird.

Bleidioxyd (15 g PbO_2 auf 0.1536 g Na_3N + 3 g Na_2CO_3) wirkt vermöge seiner sauren Natur lediglich auf das Natrium des Azides bindend und läßt allen Stickstoff als N_2 austreten: gefunden 76.7 ccm N_2 , 0° und 760 mm = 96.6% der für reines Na_3N berechneten Menge = 100% des hier verwendeten Azides.

Die Oxydation zu Nitrit und Nitrat gelingt aber mit Bariumsuperoxyd, weil dieses im CO_2 -Strom schon ab 230° , mithin unterhalb der Zersetzungs-Temperatur von Na_3N (= 275°) molekularen O_2 abgibt. Bei langsamem Anstieg der Temperatur in 2 Stdn. bei 310° wurden erhalten aus 0.1542 g Na_3N \rightarrow 0.202 g NaNO_3 = 60% der nach: $\text{Na}_3\text{N} + 1.5\text{O}_2 = \text{NaNO}_3 + \text{N}_2$ möglichen Nitrat-Ausbeute.

Das zunächst nach $\text{Na}_3\text{N} + \text{O}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{N}_2$ gebildete Nitrit wird hierbei schnell zum Nitrat weiter oxydiert.

Mit gas-förmigem O_2 vollzieht sich diese Oxydation des Azides auffallend leicht und vollständig. Es genügt z. B., das Na_3N , mit der 10-fachen Menge Natronkalk und einigen Milligramm NiCO_3 geschüttelt, im Glas-kölbchen auf einer Heizplatte von 220° 1–2 Tage unter zeitweisem Umschütteln dem beschränkten Luft-Zutritt auszusetzen, um gegen 20% der nach obiger Gleichung möglichen Menge Nitrat zu erhalten.

Ohne irgendwelchen aktivierenden Zusatz kann man die Ausbeute an Nitrat bis 90% bringen, wenn man z. B. 0.2680 g Na_3N , mit 10 g Natronkalk und 5 g porösen Tonscherben gemischt, im trocknen Sauerstoff-Strom von 70–80 Blasen/Min. binnen 6 Stdn. auf 340° erwärmt; gefunden 0.318 g NaNO_3 = 90.8% der nach $\text{Na}_3\text{N} + 1.5\text{O}_2 = \text{NaNO}_3 + \text{N}_2$ möglichen Ausbeute.

Auch im Luft-Strom gelangt man bis zu 80% Ausbeute, und merkwürdigerweise vermindert Wasserdampf, wie er durch Waschen des Luft- oder Sauerstoff-Stromes

mit Wasser von 20° beigemischt wird, die Ausbeute nicht merklich. Z. B. 0.5 g Na.N₃, mit 10 g Natronkalk gemischt, im feuchten Luft-Strom binnen 8 Stdn. auf 340° erwärmt, gaben 0.523 g Na.NO₃ = 80% der wie vorstehend berechneten Ausbeute. Dasselbe im feuchten Sauerstoff-Strom 0.621 g Na.NO₃ = 95%. Wenn man Na.N₃ (statt wie oben mit Natronkalk), mit trockner Soda vermischt, im trocknen Sauerstoff-Strom von 60 Blasen/Min. wie oben zersetzt, so erhält man nur Spuren von Nitrit und Nitrat. Steigert man die Strömungs-Geschwindigkeit auf 90—100 Blasen/Min., so entstehen 33% der berechneten Nitrat-Ausbeute.

Verdünnung des Azides mit etwa der 10-fachen Menge MgO drückt die Ausbeute auch bei hoher Geschwindigkeit des trocknen O₂ auf 6% herunter. Ist der O₂-Strom feucht, so wird die Ausbeute an Nitrit oder Nitrat verschwindend klein.

Die primäre, ohne Katalysatoren verlaufende Reaktion: Na.N₃ + O₂ → Na.NO₂ + N₂ wird demnach sehr stark beeinflusst vom Alkalitätsgrad der Zusätze, weniger stark vom Wasser-Gehalt und von der Konzentration des Sauerstoff-Gases, sowie von der Strömungs-Geschwindigkeit des Gases.

Ganz ähnlich wie bei unserer Ammoniak-Sauerstoff-Nitrat-Bildung, steigt die Ausbeute an Nitrat bei stark alkalischen Zusätzen bis zum theoretisch möglichen Höchstbetrag und sinkt bei schwach alkalischen Beimengungen fast auf Null herunter, kann aber hier durch höhere zeitliche Sauerstoff-Konzentration und Trocknung erheblich verbessert werden.

Diese scheinbar verwickelten Verhältnisse werden beim Natriumazid und, wie später gezeigt werden soll, auch beim Ammoniak-Prozeß in ähnlicher Weise verständlich, wenn man bedenkt, daß mit der Reaktion 1. Na.N₃ + O₂ = Na.NO₂ + N₂ konkurriert, 2. der Übergang der NaN-Reste in Na₃N und N₂, sowie 3. die schließliche Hydrolyse zu 3 NaOH und 1 NH₃.

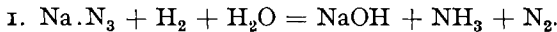
Durch die N₂-Entwicklung wird eine Zone indifferenten Gases um die zerfallenden Teile des Na.N₃ gelegt, unter deren Schutz der Vorgang 2 sich abspielen kann, ehe die O₂-Moleküle herankommen. Letzteres wird durch erhöhte O₂-Konzentration im Gas und verstärkte Strömungs-Geschwindigkeit wenigstens merklich befördert.

Solange die Konzentration von H₂O-Dampf hinter der des O₂ erheblich zurücksteht, wird die Feuchtigkeit des Gases nur wenig schaden können, weil die Reaktion Na.N:::O₂ sehr schnell verläuft. Um diese vollkommen zur Geltung zu bringen, muß der Vorgang 2 so lange verzögert werden, bis die O₂-Moleküle durch die Stickstoff-Zone hindurchgedrungen sind. Diese Verzögerung wird durch die alkalischen Zusätze bewirkt, vielleicht dadurch, daß sie die Na.N:::-Reste koordinativ stabilisieren bzw. dadurch, daß sie mit Na.N ↔ N₂ zu einem leicht oxydierbaren Zwischenprodukt Na.N(OH')Me⁺ zusammentreten unter Verdrängung von N₂. Zudem wird durch das beigegebene Alkali die Hydrolyse zu H.N::: verhindert und damit der Verlust an Stickstoff nach H₂N₂ = N₂ + H₂ (Raschig) oder 2 N₂H₂ = N₂ + N₂H₄ (Thiele) vermieden.

III. Reduktion von Natriumazid durch Wasserstoff zu Ammoniak.

Wie der molekulare Sauerstoff von den Na.N-Resten glatt aufgenommen wird, so können diese auch molekularen Wasserstoff ohne irgendwelche Überträger oder Aktivatoren zu Na.NH₂ binden, aus dem dann durch Wasserdampf, vielleicht auch durch H₂ selbst, das Ammoniak hervorgeht nach: Na.NH₂ + H₂O = NaOH + NH₃ bzw. Na.NH₂ + H₂ = NaH + NH₃, so daß

nicht wie bei I auf 1 Na.N₃ nur 1/3 NH₃, sondern auf 1 Na.N₃ genau 1 NH₃ entsteht nach:



Während aber die Zone von gasförmigem N₂, die sich um die Na.N-Reste beim Zerfall des Azides lagert, vom O₂ nicht sofort durchdrungen wird, so daß starke Alkalien die Na.N-Reste wenigstens vorübergehend schützen müssen, um vollkommene Nitrit- und Nitrat-Bildung zu ermöglichen, kann der leicht diffundierende H₂ sofort zu den Na.N-Resten gelangen. Er wird auch den H₂O-Molekülen hier vorauseilen können, und so finden wir, daß die NH₃-Ausbeute nach obigem Vorgang von dem Alkalitätsgrad der Beimengung und von dem Feuchtigkeits-Gehalt des Wasserstoffes verhältnismäßig wenig beeinflusst wird.

a) z. B. 0.1900 g Na.N₃ + 5 g Na₂CO₃ im H₂-Strom völlig trocken in 4 Stdn. bis 340° gaben 46 mg NH₃, das sind 92% der nach Gleichung 1 ber. Menge.

b) 0.2800 g Na.N₃ + 5 g Na₂CO₃ + 1 g NiCO₃ sonst wie a, gaben 54 mg NH₃ = 74% der ber. Menge.

c) 0.1990 g Na.N₃ + 10 g Natronkalk + 1 g NiCO₃, sonst wie a, gaben 37 mg NH₃ = 71% der ber. Menge.

d) 0.2406 g Na.N₃ wie c, aber H₂ mit Wasser von 20° angefeuchtet, gaben 37 mg NH₃ = 59% der ber. Menge.

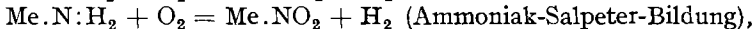
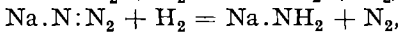
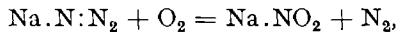
Die beste NH₃-Ausbeute gibt somit trockner Wasserstoff ohne aktivierenden Zusatz, woraus folgt, daß molekularer H₂ glatt aufgenommen wird nach: Na.N:::H₂.

Eine Stabilisierung durch Natronkalk ist nicht erforderlich, wie die nahe Übereinstimmung von b) und c) zeigt.

Nach d) vermindert H₂O-Dampf die NH₃-Ausbeute, aber längst nicht auf 1/3 der aus 1 berechneten Menge, wie dies die vollständige Hydrolyse von 3 Na.N-Resten bzw. des daraus hervorgehenden Na₃N fordern würde.

Die Hydrolysen-Reaktion von I, 3: 3 Na.N₃ + 3 H₂O = 4 N₂ + 1 NH₃ + 3 NaOH wird also von dem schnell eindringenden Wasserstoff überholt zugunsten von II, 1: Na.N₃ + H₂ + H₂O = NaOH + NH₃ + N₂.

Schluß: Wie man auch den Zustand des Na.N₃- oder des NH₃-Moleküls im Augenblick der Reaktion auffassen will, indem man zeitweise freie Na.N:::-Reste oder nur einen durch die Wärme gelockerten Bindungszustand Na.N ↔ N₂ annimmt, so besteht das Wesen der von uns hier geschilderten Vorgänge:



in dem Ersatz der lockeren N:N₂-Bindung durch die festere N:O₂- bzw. N:H₂-Bindung, sowie von H₂ im Me.N:H₂ durch O₂, das sind sämtlich stark exotherme Reaktionen.