

3 g Tritylchlorid lösten wir in 15 ccm Pyridin und gaben 0.3 g Wasser zu; die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Aceton gereinigt und dann verbrannt.

0.1664 g Sbst.: 0.4696 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.4472 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1634 g Sbst.: 0.4577 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.1615 g Sbst.: 0.4546 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₉H₁₅Cl, C₅H₅N, H₂O. Ber. C 76.66,

H 5.91.

Gef. „, 76.97, 76.51, 76.40, 76.77, „, 5.81, 5.67, 5.88, 5.88.

3 g Tritylchlorid lösten wir in 15 ccm Pyridin, destillierten das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum ab, wuschen den Rückstand einige Male mit trockenem Petroläther und brachten ihn nach Trocknung im Vakuum zur Analyse.

0.1928 g Sbst.: 0.5710 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₉H₁₅Cl, C₅H₅N. Ber. C 80.53, H 5.64. Gef. C 80.77, H 5.20.

3 g 1-[α -Chlor-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylester-3 wurden in Aceton gelöst und mit molaren Mengen Pyridin und Wasser versetzt; sehr bald schieden sich Krystalle ab, die aus Chloroform und Benzol umgelöst wurden. Schmp. 162—164⁰.

0.1155 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₉H₁₅O₃Cl, C₅H₅N, H₂O. Ber. C 67.89, H 5.23. Gef. C 67.74, H 5.90.

Bei vollkommenem Ausschluß von Wasser fällt mit Pyridin aus Benzol-Lösung ein Niederschlag, der Pyridin und Chlor enthält, sich jedoch trotz mancher Bemühungen nicht analysenrein erhalten ließ. Er schmolz um etwa 7⁰ tiefer als die eben beschriebene Substanz und ergab in Mischung mit derselben eine beträchtliche Depression. Die Kohlenstoffzahl kommt bis auf 1% an die theoretisch geforderte heran. Wir dürften kaum fehl gehen, wenn wir hier die wasser-freie Form des Pyridiniumsalzes annehmen.

399. Kurt Leschewski und K. A. Hofmann: Über die Oxydation von Ammoniak am Kalk zu Kalk-Salpeter. (Gemeinsam mit Helene Galotti.)

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

(Eingegangen am 31. August 1929.)

In unseren früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir nachgewiesen, daß man bei auffallend niederen Temperaturen (von 300—360⁰) Ammoniak-Luft-Gemische an alkalischen Oberflächen ohne Verlust zu Salpeter oxydieren kann. Um die Reaktions-Geschwindigkeit zu steigern, sind Aktivatoren erforderlich, wie z. B. NiO, CuO, Ag, MnO₂ usw., die, ohne das Oxydations-Potential des freien Sauerstoffs zu vermindern, die Adsorption von Ammoniak befördern und die Oxydation einleiten helfen. Diese führt gemäß 1) $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 2\text{HN} \dots + 2\text{H}_2\text{O}$ zu dem äußerst reaktionsfähigen Imid, das sofort weiter oxydiert wird zum Nitrit: 2) $\text{NH} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Dieser zweite Vorgang verläuft sehr energisch und mit solcher Geschwindigkeit, daß er keiner Aktivierung oder Beschleunigung

¹⁾ B. 59, 204 [1926], 60, 1190 [1927].

bedarf, wie aus der Analogie mit der von uns (loc. cit.) beschriebenen Oxydation von Natriumazid, Natriumamid, Hydroxylamin hervorgeht; wohl aber ist eine Stabilisierung durch die alkalische Oberfläche erforderlich, damit nicht Zerfall der Imidgruppe erfolgen kann. Im ganzen liefert diese Bildung von Natriumnitrit aus NH_3 , O_2 , NaOH bei 300° etwa 78 Cal, und auch die Weiteroxydation von Nitrit zu Nitrat verläuft stark exotherm mit 23 Cal pro 1 NaNO_2 , so daß endlich fast reines Nitrat mit geringen Mengen Nitrit entsteht.

Bei der weiteren Ausarbeitung unseres Verfahrens beobachteten wir, daß bei scheinbar kleinen Änderungen in den Ausmaßen des Reaktionsgefäßes die Ausbeuten an Nitrat beträchtlich schwankten, indem das Ammoniak teilweise zu Stickstoff abgebaut wurde. Besondere Versuche ergaben, daß dieser schädliche Vorgang sich im Gasraum oder an den Gefäßwänden abspielt, und daß man ihn vollständig ausschalten kann, wenn man das warme Ammoniak-Luft-Gemisch mit dem alkalischen Kontakt in engste Berührung bringt und dafür sorgt, daß das zutretende und das austretende Gas kühler als 300° bleiben. Dadurch wird die Reaktion des Ammoniaks mit dem Sauerstoff auf die alkalische Oberfläche beschränkt, und alles Ammoniak geht ohne Verlust in Nitrat über, soweit es nicht unverändert in dem Abgas austritt. Stickoxyde treten nicht auf, solange die Temperaturen innerhalb der Beständigkeits-Grenze des betreffenden Salpeters bleiben, z. B. für NO_3Na bis 380° , für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + Kalk bis 360° . Auch große Strömungs-Geschwindigkeiten reißen keine Stickoxyde fort, so daß eine nachträgliche Bindung von salpetriger Säure usw. an die alkalischen Stoffe ausgeschlossen ist. Unser Verfahren hat keinerlei Beziehungen zu der technischen Ammoniak-Luft-Verbrennung am Platin oder anderen Kontaktflächen.

Als alkalisches Mittel von größter Oberfläche ist besonders gut brauchbar ein zu Pulver gelöschter Kalk mit geringen Mengen der früher genannten aktivierenden Schwermetalloxyde, die gleichmäßig in feinsten Verteilung darin untergebracht werden müssen. Hiermit erreichten wir in dem nachher zu beschreibenden Ofen gleichmäßige Ausbeuten an Salpeter, und wir konnten bestimmen, inwieweit diese Ausbeuten und der zeitliche Umsatz, d. h. die in der Versuchszeit vom Kontakt verarbeitete Ammoniak-Menge von der Temperatur, von den Gaskonzentrationen, von der Menge des Aktivators, vom Feuchtigkeitsgrad und von der Strömungs-Geschwindigkeit beeinflußt werden.

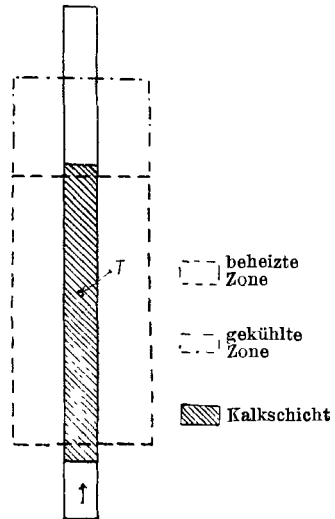
Beschreibung der Versuche.

Um Ammoniak-Luft-Gemische von mäßigem Feuchtigkeitsgrad (siehe später) und von bestimmter Konzentration zu erhalten, wurde Luft durch Ammoniakwasser geleitet und durch besondere Versuchsreihen die erforderliche Stärke des Ammoniakwassers, die Temperatur und die Strömungs-Geschwindigkeit bestimmt, so daß stets die Menge des dem Kontakt zugeführten Ammoniaks genau bekannt war. Das nicht verbrauchte Ammoniak wurde in Vorlagen hinter dem Kontakt-Raum bekannterweise ermittelt und die Differenz zwischen zugeführtem und zurückerhaltenem Ammoniak in Prozenten des zugeführten berechnet. Auf diesen Umsatz ist die Ausbeute an Salpeter bezogen, indem angegeben wird, wie viel Prozente von dem umgesetzten (verbrauchten) Ammoniak in Salpeter übergegangen sind.

Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch Erwärmen das noch anhaftende Ammoniak ausgetrieben und im Rückstand der Salpeter²⁾ in bekannter Weise als Ammoniak bestimmt.

Geringe Verluste lassen sich nicht vermeiden, weil nach beendigtem Versuch beim Öffnen des Reaktionsgefäßes ein Teil des im Kalk zurückgebliebenen Ammoniaks entweicht. Auch gehen kleine Mengen Salpeter verloren, weil der Kalk etwas stäubt. Dieser konstante Verlust beträgt insgesamt 3.5% Ammoniak, er ist in den folgenden Angaben nicht aufgenommen und muß zur endgültigen Beurteilung unseres Verfahrens den Salpeter-Ausbeuten hinzugezählt werden.

Der Ofen ist aus der nebenstehenden Zeichnung ersichtlich. Das innere Quarzrohr hat 4 cm lichte Weite und 65 cm Länge. Es befindet sich zu etwa $\frac{2}{3}$ in einem elektrisch geheizten Aluminium-Zylinder, dessen Eigentemperatur höchstens 16° über der in der Rohrmitte gemessenen liegt. Zur Verhinderung anderweitiger Umsetzungen sind alle Metallteile, wie Netze, Rührer usw., innerhalb der geheizten Zone zu vermeiden. Um die Gas-Reaktion zwischen Ammoniak und Sauerstoff auszuschließen, ragt die wirksame Kalkschicht von 40 cm Höhe unten und oben über den Heizraum hinaus, und sie wird unten noch besonders gekühlt, so daß das Gas kühl zum Kalk gelangt und nicht über 300° warm oben austritt. Die Versuchs-Temperatur wird in der Schichtmitte bei T mittels Winkel-Quarzthermometer gemessen und infolge unserer indirekten Beheizung auf $\pm 4^{\circ}$ innegehalten.



1. Einfluß der Temperatur auf Umsatz und Ausbeute.

Gasströmungsgeschwindigkeit: 10—11 l Luft/1 Stde.; insgesamt 60 l. Kalk: 110 g mit 1% Cu (als CuO). Dauer 5.5 Stdn.

Temperatur ¹⁾	Ammoniak		
	zugeführt	umgesetzt	zu Salpeter oxydiert
300°	0.2890 g	27.3 %	50.0 % (vom Umsatz)
340°	0.3604 g	31.1 %	80.2 %
350°	0.3706 g	30.7 %	85.1 %
360°	0.3563 g	38.9 %	89.2 %
365°	0.3349 g	46.2 %	78.0 %
370°	0.3672 g	48.6 %	76.2 %
380°	0.3230 g	59.6 %	(78.4 %)
400°	0.3958 g	62.5 %	66.7 %

Man sieht, daß der Umsatz, d. h. die auf 100 g zugeführtes Ammoniak verbrauchten g Ammoniak, mit der Temperatur ansteigt, indem die Reaktions-Geschwindigkeit naturgemäß mit der Temperatur wächst. Die aus dem verbrauchten Ammoniak zu Salpeter oxydierten Prozente erreichen bei 360° ein Maximum mit 89.2%, bleiben also erheblich hinter den früher und im folgenden erhaltenen 94—95% zurück. Diese Verminderung der

²⁾ Bei den folgenden Versuchen erreichte die Nitrit-Menge höchstens 0.8% von der des gefundenen Nitrats.

Ausbeute, die oberhalb 360° noch stärker hervortritt, wird durch die Austrocknung des Kalkes bedingt; denn das zugeführte Ammoniak-Luft-Gemisch hat nur einen Wasserdampf-Druck von etwa 17 mm, während der Dissoziations-Druck von Calciumhydroxyd: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ bei 350° schon 100 mm beträgt. Durch entsprechendes Anfeuchten des Gasstromes läßt sich diesem Mangel begegnen, wie die folgende Tabelle zeigen wird.

Unterhalb 350° wird die Reaktions-Geschwindigkeit am Kalk nicht mehr genügend groß, um die verlustbringende Ammoniak-Zerstörung im Gasraum auszuschalten; in den folgenden Versuchen ist demgemäß stets eine Temperatur von 350—360° inmitten des Kalkes beibehalten worden.

2. Einfluß der Wasserdampf-Konzentration.

Versuchs-Temperatur: 352—360°. Kalk: 110 g mit 2% Cu (als CuO). Luftmenge: 62—70 l. Dauer 5,5 Stdn.

Wasser-Gabe in ccm	Ammoniak		
	zugeführt	umgesetzt	zu Salpeter oxydiert
50 ccm	0.9401 g	27.3 %	64.2 %
40 ccm	1.2546 g	57.3 %	82.5 %
10.4 ccm	1.3872 g	67.9 %	83.4 %
8.0 ccm	0.3519 g	88.4 %	93.9 %

Unter Berücksichtigung der 3.5% Ammoniak-Verlust durch den Apparatur-Fehler (s. o.) beträgt die im letzten Versuch erzielte, wahre Salpeter-Ausbeute 97.4%.

Der Wasserdampf wird hier durch einen Luftstrom dem Ammoniak-Luft-Gemisch dicht vor dem Eintritt in den Reaktionsraum beigemischt. Die beste Ausbeute liegt bei einer Zugabe von Wasserdampf entsprechend 8.0 ccm flüssigem Wasser. Hierdurch wird in der angegebenen Luftmenge ein Dampfdruck erreicht, der zusammen mit dem von der Ammoniak-Oxydation gelieferten Dampf etwa 120 mm beträgt und mithin den Dissoziationsdruck des Calciumhydroxydes von ∞ 110 mm erreicht oder etwas überbietet. So kann der Kalk nicht austrocknen, das stark alkalische Calciumhydroxyd bleibt erhalten, und es wird hierdurch unsere frühere Folgerung bestätigt, daß die Alkalität des Kontaktes die Salpeter-Bildung bewirkt. Nicht das Calciumoxyd, sondern das alkalische Hydroxyd ist hier wirksam. Der Umsatz an Ammoniak fällt mit steigendem Dampfdruck im Gas, weil die Adsorption von Ammoniak mit der Überfeuchtung des Kalkes abnimmt, wie ja stets adsorbierende Stoffe durch Beladung mit Dämpfen für die Adsorption anderer Gase weniger wirksam werden. Daß auch die für 100 g umgesetztes Ammoniak erhaltene Salpeter-Ausbeute bei überschüssigem Dampf-Gehalt zurückgeht, liegt größtenteils an der hierdurch stark verminderten Sauerstoff-Konzentration im Gas, kleinerenteils an der abnehmenden Wirksamkeit des Kalk-Kontaktes infolge der Überfeuchtung, wodurch wie bei den vorausgehenden Versuchen die schädliche Reaktion im Gasraum begünstigt wird.

Sehr bestimmt folgt aus diesen Versuchen, daß unsere Salpeter-Bildung anderer Art ist als die schon von Schönbein aufgefundene Nitrit-Bildung in kupferoxyd-haltigem Ammoniakwasser; denn für unsere Reaktion wirken größere Wasser-Mengen, als sie zur Erhaltung des alkalischen Calciumhydroxydes erforderlich sind, nachteilig.

Setzt man bei Anfeuchtung des Gasstromes (siehe oben, 8 ccm Wasser für $5\frac{1}{2}$ Stdn.) obige Versuche längere Zeit fort, so bleiben Umsatz und Salpeter-Ausbeute bis etwa 15 Stdn. unverändert, erst bei 27 Stdn. sinkt der Umsatz auf 45% und die Salpeter-Ausbeute auf 68%, weil sich in der ruhenden Kalkschicht allmählich Kanäle ausbilden, deren Wände durch Kalk-Salpeter verkrustet werden, so daß die Berührung des Gases mit dem salpeterbildenden Ätzkalk erschwert wird und die Aufnahme des Ammoniaks nachläßt. Das in den Kanälen strömende Gas fällt in bemerklichem Grade der schädlichen Umsetzung zu freiem Stickstoff anheim. Um dies zu verhindern und um durch genügend lange Behandlung den Kalk in praktisch brauchbarer Weise mit Salpeter anzureichern, muß man die Kalkschicht in entsprechender Weise durchmischen.

Das von uns in diesen Versuchen stets verwendete Cuprioxyd ist, wie aus unseren früheren Mitteilungen hervorgeht, keineswegs der einzige und auch nicht der wirksamste Aktivator; es wurde hier deswegen ausschließlich verwendet, weil hierdurch die Vergleichbarkeit dieser Versuche mit anderen, später zu beschreibenden, gewahrt bleibt.

Die Konzentration des Aktivators im Kalk kann von 0.2–2.5% Cu wechseln, ohne daß die Ausbeute an Salpeter für 100 g umgesetztes Ammoniak sich ändert; dagegen steigt der Umsatz, d. h. die von Kalk aufgenommene und verbrauchte Ammoniak-Menge, entschieden mit der Konzentration des Kupfers im Kalk.

Bei 360° unter den aus Tabelle 1 ersichtlichen Bedingungen geben 0.2% Cu → 10.8% Umsatz, 1.0% Cu → 38.9% Umsatz, 1.5% Cu → 64.3%, 2.5% Cu → 76.4%.

Hieraus folgt; daß die Aufnahme von Ammoniak am Kalk und wohl auch die zunächst folgende Dehydrierung zum Imid NH ... vom Aktivator stark beeinflußt werden, wogegen die Vereinigung von Imid mit Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat lediglich von dem alkalischen Medium bedingt ist.

Nun ist das Calciumhydroxyd, zumal wenn es wie hier sich an der Entwässerungs-Grenze befindet, schwächer alkalisch als der Natronkalk, den wir früher verwendeten. Deshalb darf man nicht wie dort 5% Ammoniak enthaltende Luft-Gemische dem Kalk zuführen, sondern nur etwa 2.5% Ammoniak, wenn Verluste an gebundenem Stickstoff vermieden werden sollen. Mit der Steigerung der Ammoniak-Dehydrierung pro Zeit- und Flächen-Einheit wächst die Gefahr, daß der schädliche Zerfall: $2\text{NH} \dots \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ sich geltend macht, und die Hintanhaltung dieses Vorganges, sowie die Beförderung der Weiteroxydation zu Nitrit und Nitrat beruhen auf dem Alkalitätsgrad des Mediums, der beim Kalk geringer ist als beim Natronkalk.

3. Ammoniak-Konzentration, Umsatz und Ausbeute.

Versuchs-Temperatur: 352°. Kalk: 110 g mit 2% Cu (als CuO). Luftmenge: 62–68 l, bei Versuch 3 nur 52 l. Dauer 5.5 Stdn.

	Ammoniak		
	zugeführt	umgesetzt	zu Salpeter oxydiert
1)	1.3872 g	67.9 %	83.4 % (vom Umsatz)
2)	0.9809 g	69.3 %	91.1 %
3)	0.6239 g	90.8 %	93.1 %
4)	0.3519 g	88.4 %	93.9 %

Die Vol.-Konzentrationen von Ammoniak in Luft betragen bei 1) = 3.0%, bei 2) = 2.12%, bei 3) = 1.66%, bei 4) = 0.78%.

Der Umsatz (d. i. die vom Kalk umgesetzten, für 100 g zugeführtes Ammoniak verbrauchten Mengen) nimmt mit steigender Ammoniak-Konzentration über etwa 1.9% deutlich ab, und es gehen zunehmend größere Mengen Ammoniak unverbraucht durch den Kalk in das Abgas, doch ist die Aufnahmefähigkeit der 40 cm hohen und 4 cm breiten Kalkschicht (siehe S. 2511 bei Beschreibung des Ofens) bei der immerhin beträchtlichen Strömungs-Geschwindigkeit sehr befriedigend.

Addiert man zu den erhaltenen Salpeter-Ausbeuten den konstanten Analysenfehler von 3.5% hinzu, so sind die Ergebnisse bis etwa 2.5% Ammoniak-Gehalt der Luft den Ausbeuten der technischen Ammoniak-Verbrennung mindestens gleichwertig. Bei 3% Ammoniak treten deutliche Verluste auf, weil der Kalk, wie vorhin erörtert wurde, nicht so stark alkalisch ist, um auch dann noch die Salpeter-Bildung glatt zu bewirken.

4. Strömungs-Geschwindigkeit und Luft-Menge.

Versuchs-Temperatur: durchweg 352°. Kalk: 110 g mit 2% Cu (als CuO).

Strömungs-Geschwindigkeit in Liter/1 Stde.	Insgesamt zugeführte Luftmenge in Litern	Ammoniak		
		zu-geführt	um-gesetzt	Salpeter (% vom Umsatz)
9.5	52 l	0.6239 g	90.8 %	93.1 %
11.3	62 l	0.8925 g	81.7 %	89.5 %
12.7	70 l	0.5355 g	57.3 %	82.5 %
20.0	110 l	0.9588 g	30.8 %	80.1 %

Die umgesetzte, d. h. vom Kalk zurückbehaltene und verarbeitete Ammoniak-Menge sinkt naturgemäß mit wachsender Strömungs-Geschwindigkeit, und es sind hierfür auch die Dimensionen des Kontakt-Raumes (siehe Zeichnung) mitbedingend, so daß nur der maximale Umsatz im ersten Versuch wichtig ist, indem er zeigt, daß eine Schichthöhe von 40 cm Kalk und 4 cm Durchmesser praktisch ausreicht. Interessanter ist die zwar geringe, aber doch deutliche Abnahme der aus 100 g vom aufgenommenen Ammoniak erhältlichen Salpeter-Menge, weil man hieraus folgern darf, daß das erste Reaktionsprodukt, unter dem wir das Imid NH ... verstehen, durch schnell bewegtes Gas vom Kontakt teilweise weggeblasen wird, bevor es durch den Sauerstoff in Nitrit übergegangen ist. Im Gasraum erliegt das Imid dem Zerfall in N₂ und H₂, und so geht ein allerdings kleiner Teil vom aufgenommenen Ammoniak nutzlos verloren.

Durch diese Untersuchung sind unsere früheren Ergebnisse und Folgerungen bestätigt und in den Einzelheiten der äußeren Bedingungen wesentlich ergänzt worden. Der Nachweis, daß die Nitrifizierung von Ammoniak bei verhältnismäßig niederen Temperaturen auch am Kalk glatt verläuft, läßt die Analogie mit der natürlichen Salpeter-Bildung noch besser hervortreten, als unsere früheren Versuche zeigen konnten.