

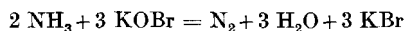
273. Reaktionen mit  $^{15}\text{N}$ .

## XVI. Die Bildung von Nitrat bei der Oxydation von Ammoniak mit Hypobromit

von Klaus Clusius und Hans Heinrich Bühler.

(1. XI. 54.)

1. Wir hatten es kürzlich übernommen, für Herrn Prof. *P. Huber* von der Physikalischen Anstalt der Universität Basel einige Liter hochprozentigen schweren Stickstoff aus entsprechend angereicherter Ammoniumnitrat zu entwickeln. Diese Gelegenheit wurde zu der Feststellung benutzt, in welchem Umfang Ammoniak durch Hypobromit zu Nitrat aufoxydiert wird. *Nanji & Shaw* behaupteten schon vor längerer Zeit das Auftreten von Nitrit- und Nitratspuren bei dieser Reaktion<sup>1)</sup>. Sie fanden einen 2–6% betragenden Mehrverbrauch an Hypobromit, durch den eine titrimetrische Verwendung der Reaktion unmöglich wurde. Dass der Umsatz nicht glatt nach



verläuft, geht auch aus der Bildung von Distickoxyd neben Stickstoff hervor, die 3% und mehr betragen kann<sup>2)</sup>.

2. Das Ausgangsmaterial lag als  $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$  vor und enthielt nach Angabe der Eastman Kodak Comp. in der Ammoniumgruppe 63,0%  $^{15}\text{N}$ . 50 g dieses Salzes (0,625 Mol, Wert 1750 \$) wurden in einem Ansatz in einer Vakuumapparatur mit überschüssiger Kaliumhypobromit-Lösung (125 g KOH und 25 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> im Liter) behandelt. Diese Lauge ist etwa 1,2-n. an KOH und 0,5-m. an KOBBr bzw. KBr. Nun brauchen 2 Mol NH<sub>3</sub> 3 Mole KOBBr, falls nur Stickstoff entsteht. Daher sollten für 0,625 Mole NH<sub>3</sub> 0,938 Mole KOBBr, d. h. etwa 1,87 l der Oxydationsflüssigkeit reichen. Es wurden jedoch 4,5 l, d. h. die 2,4-fache Menge zugesetzt. Die entstandene Reaktionsflüssigkeit wurde nach eintägigem Stehen mit Wasserstoffperoxyd vom Hypobromit befreit. Sie enthielt dann neben 535 g KBr und 270 g KOH noch 63 g KNO<sub>3</sub>. Von letzterem konnten nach dem Eindampfen in einer Nickelschale 30 g, d. h. rund die Hälfte des vorhandenen Kaliumnitrats, durch systematische Kristallisation halogenfrei gewonnen werden. Eine Probe des reinen Nitrats wurde nach *Devarda* zu Ammoniak reduziert und dessen Stickstoff schliesslich nach der bandenspektroskopischen Mikromethode auf seine isotope Zusammensetzung hin untersucht. Wir fanden so, dass das Nitration nicht den normalen Gehalt von 0,37%, sondern den erhöhten Gehalt von 0,62%  $^{15}\text{N}$  aufwies.

Zur Kontrolle überzeugten wir uns, dass die Lösung eines Ammoniumsalzes schon bei kleinsten Hypobromitüberschüssen keine *Nessler*-Reaktion mehr gab, dass also noch vorhandener Stickstoff nicht mehr als Ammoniak vorliegen konnte. Es war damit ausgeschlossen, dass das Nitrat von einer Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Ammoniak herrührte.

Wir prüften weiter, ob das Nitration des Ausgangsmaterials wirklich den normalen  $^{15}\text{N}$ -Gehalt aufwies. Dazu wurden 0,5 g  $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$  derselben Fabrikationsnummer mit

<sup>1)</sup> *D. R. Nanji & W. S. Shaw*, *The Analyst* **48**, 473 (1923).

<sup>2)</sup> *K. Clusius & G. Rechnitz*, *Helv.* **36**, 59 (1953).

einem kleinen Überschuss Kalilauge in einer Platinschale eingedampft. Das zurückbleibende Kaliumnitrat wurde nach zweimaliger Umkristallisation wie oben analysiert und zeigte einen  $^{15}\text{N}$ -Gehalt von 0,36%, d. h. den für Luftstickstoff charakteristischen Wert.

3. Es ergibt sich damit eindeutig, dass Ammoniak durch Hypobromit teilweise bis zur Nitratstufe aufoxydiert wird. Bei dem vorliegenden Versuch lässt sich dieser Anteil  $p$  sofort angeben, da

$$0,62(1+p) = 0,37 + 63,0 p$$

sein muss. Danach wurden 0,40% des vorhandenen Ammoniaks in Nitrat verwandelt, wofür ein Mehrverbrauch an Oxydations-Äquivalenten von  $0,40 \cdot 6 = 2,4\%$  erforderlich ist. Berücksichtigt man noch, dass zusätzlich 2–3% des Stickstoffs als Distickoxyd entweichen, wodurch also ein analytischer Mehrbedarf an Hypobromit um denselben Betrag zustande kommt, so erhält man eine ausreichende Erklärung für den von *Nanji & Shaw* gefundenen Mehrverbrauch an Oxydationsmittel.

4. Dagegen bleibt nach wie vor das Problem ungelöst, welche Stickstoffverbindungen eigentlich bei der Oxydation des Ammoniaks mit Hypobromit zeitweise noch auftreten. Es besteht kein Zweifel, dass solche Verbindungen existieren müssen. Sonst wäre es unverständlich, warum die Stickstoffentwicklung nur bei der Zugabe eines grösseren Hypobromitüberschusses einigermaßen quantitativ erfolgt, sonst aber weit hinter den stöchiometrischen Verhältnissen zurückbleibt.

5. Ferner sei noch der Umstand hervorgehoben, dass sich hier die Entstehung von nur 0,40% Nitrat aus Ammoniak mit grosser Genauigkeit bei Gegenwart von 100% anderweitig vorhandenem Nitrat nachweisen lässt. Dies ist nur dank der Isotopentechnik möglich, andere Bestimmungsmethoden sind derartigen Anforderungen nicht gewachsen.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

#### Zusammenfassung.

Mit Hilfe von schwerem Stickstoff wird gezeigt, dass bei der Oxydation von Ammoniumnitrat mit dem 2,4fachen Überschuss einer 0,5-m. Kaliumhypobromit-Lösung 0,40% des Ammoniak-Stickstoffs zu Nitrat aufoxydiert werden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

---