Reaktionen in Gegenwart von Nickel:

a) Unfähigkeit von Stickstoff und Wasserstoff, sich in Gegenwart von Eisen und Nickel zu verbinden. — b) Reduktion der Oxyde von Stickstoff, Schwefel und Phosphor in Gegenwart von Nickel.

Von

PAÑCHÁNAN NEOGI und BIRENDRA BHUSAN ADHICÁRY.¹

Die interessante Frage nach der direkten Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak hat lange Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt. DONKIN² erhielt Spuren von Ammoniak durch elektrische Funken oder stille Entladung in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3; dies ist weiter untersucht worden von MORREN,³ PERROT⁴ und CHABRIER.⁵ JOHNSON⁶ zeigte, daß er 0.0059 g Ammoniak in der Stunde erhielt durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff über schwammförmiges Platin bei schwacher Rotglut; der Stickstoff war hergestellt aus Ammoniumnitrit und von Stickoxyd befreit durch eine Ferrosulfatlösung. L. WRIGHT⁷ zeigte, daß Ferrosulfat nicht alles Stickoxyd absorbieren kann, welches sich mit dem Stickstoff entwickelt, so daß das von JOHNSON erhaltene Ammoniak durch Reduktion von Stickoxyd, und nicht durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff entstanden war. In der Tat stellte WRIGHT⁸ selbst fest, daß er kein Ammoniak erhielt durch Anwendung von Stickstoff, der aus Luft hergestellt war oder der aus Ammoniumnitrit stammte, und von dem begleitenden Stickoxyd durch Überleiten über rotglühendes Kupfer befreit war. RAMSAY und YOUNG⁹ bemerkten, daß sie geringe Mengen Ammoniak

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Proc. Roy. Soc.* **21**, 281.

³ *Compt. rend.* **48**, 432.

⁴ *Compt. rend.* **49**, 204.

⁵ *Compt. rend.* **75**, 484.

⁶ *Trans. Chem. Soc.* **39**, 128.

⁷ *Trans. Chem. Soc.* **39**, 257.

⁸ l. c. S. 131.

⁹ *Trans. Chem. Soc.* **45**, 93.

erhielten durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff über rotglühendes Eisen. Die Einzelheiten ihres Versuches und die Methoden zur Reinigung des Stickstoffes sind nicht mitgeteilt, aber ihr Versuch ist aufgenommen in RAMSAYS „System of Inorganic Chemistry“. Da reduziertes Nickel nunmehr seit den Versuchen von SABATIER und SENDERENS in weitem Umfange als katalytisches Reduktionsmittel in der organischen Chemie benutzt worden ist, so dachten wir, daß Stickstoff und Wasserstoff sich in Gegenwart von Nickel in viel größerem Umfange vereinigen könnten, als in Gegenwart von Eisen. Wir wiederholten deswegen den Versuch von RAMSAY und YOUNG, wobei wir jede mögliche Vorsichtsmaßregel anwandten, um Stickoxyd zu entfernen, und wir fanden, daß Stickstoff und Wasserstoff sich nicht in Gegenwart von Eisen zu Ammoniak vereinigen, und daß sie auch in Gegenwart von Nickel nicht in Verbindung treten

Versuche.

Darstellung von stickoxydfreiem Stickstoff.

Stickstoff, den man auf gewöhnlichem Wege durch Erhitzen eines Gemisches von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit herstellt, enthält viel Stickoxyd, welches nicht durch Waschen mit Ferrosulfat entfernt werden kann, wie WRIGHT gezeigt hat. Selbst wenn vier oder fünf Waschflaschen mit dieser Flüssigkeit benutzt werden, gibt noch die Flüssigkeit in der letzten Flasche die charakteristische Schwarzfärbung. GIBBS¹ empfahl den Zusatz von Kaliumbichromat zur Oxydation der Stickoxyde zu Salpetersäure, aber wir haben gefunden, daß Kaliumbichromat nicht alles entwickelte Stickoxyd zerstört. WRIGHT² empfahl die Anwendung von Alkalisulfiten, die Stickoxyd in Stickoxydul verwandeln. Sein Verfahren ist außerordentlich zeitraubend, und außerdem ist die Anwesenheit von Stickoxydul im Stickstoff nicht wünschenswert. Das beste Verfahren zur Entfernung der letzten Spuren von Stickoxyd besteht darin, daß man den Stickstoff über rotglühendes Kupfer leitet. Der Stickstoff wird in der üblichen Weise hergestellt und nach Entfernung des größeren Teiles des Stickoxyds durch Ferrosulfat in einem Gasbehälter aufgehoben. Dann trocknet man das Gas und leitet es durch ein Verbrennungsrohr, das mit blanken Kupferstücken gefüllt

¹ Ber. 10, 1387.

² l. c.

ist, und in einem Verbrennungsofen erhitzt wird. Das Rohr steht in Verbindung mit einer MUENCKESchen Waschflasche mit Ferrosulfatlösung, die nunmehr keine Färbung zeigt, und der so von Stickoxyd befreite Stickstoff wird in einen zweiten Gasbehälter geleitet. Das so bereitete Gas gibt selbst bei 5—6 stündigem Durchleiten durch Ferrosulfatlösung nicht die geringste Färbung. Natürlich kann Stickstoff frei von Stickoxyd auch aus der Luft erhalten werden, da aber die vollständige Entfernung alles Sauerstoffs aus großen Mengen Luft lange Zeit und viele Röhren mit Kupfer erfordert, so scheint die beschriebene Methode die beste und am einfachsten ausführbare zu sein, um große Mengen von Stickstoff vollkommen frei von Stickoxyd zu erhalten.

Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Eisen.

Der Stickstoff wurde dann mit reinem Wasserstoff in einem Gasbehälter im Verhältnis 1:3 oder 1:6 gemischt. Reduziertes Eisen (MERCK) brachte man in ein Verbrennungsrohr und erhitzte dies. Durch ein T-Stück stand die Röhre mit dem Eisen mit den Waschflaschen in Verbindung, die zum Gasbehälter führten, und ebenso mit den Waschflaschen, die an einem KIPPSchen Wasserstoffentwickeler angebracht waren. Bevor die Gase in das Rohr mit dem Eisen eintraten, ließen wir sie durch starke Schwefelsäure gehen, um alles etwa zufällig vorhandene Ammoniak zurückzuhalten, und außerdem durch Wasser, da RAMSAY und YOUNG feuchte Gase benutzt hatten. Das andere Ende des Rohres war mit einem Ansatzrohr versehen, das in NESSLERS Reagens eintauchte.

Die Luft wurde aus dem ganzen Apparate durch Wasserstoff vertrieben, wobei man das Rohr nicht erhitzte. Sodann stellte man den Wasserstoff ab und ließ langsam das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff hinein, das den Wasserstoff verdrängte; hierauf erhitzte man das Rohr auf schwache Rotglut. Nach einiger Zeit wurde die NESSLERSche Lösung durch einen weißlichen Niederschlag getrübt und ein starker Teergeruch machte sich bemerkbar. Wir sind nicht sicher, ob dieser weiße Niederschlag RAMSAY und YOUNG zu der Annahme veranlaßte, daß sich Ammoniak gebildet habe. Der teerige Geruch ließ uns mutmaßen, daß sich Kohlenwasserstoffe gebildet hätten durch Verunreinigung von Wasserstoff mit Spuren von Kohle in dem Eisen. Um dieses festzustellen, führte man neue Versuche aus, bei denen das Rohr mit dem reduzierten Eisen im Wasserstoffstrom so lange stark erhitzt wurde, bis der teerige Geruch

verschwunden war und kein weißer Niederschlag in NESSLER Reagens mehr gebildet wurde. Sodann leitete man ungefähr 4 Stunden das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch das Rohr. Die NESSLERSche Lösung blieb unverändert, es trat kein Ammoniakgeruch auf und rotes Lackmuspapier wurde nicht beeinflusst. Die folgenden Änderungen der Versuche wurden vorgenommen, und zwar mit den nachstehenden Ergebnissen.

1. An Stelle von reduziertem Eisen kam reiner Eisendraht zur Anwendung; beim Erhitzen in Wasserstoff zeigte sich derselbe teerige Geruch und der Niederschlag. Kein Ammoniak.

2. Reines Ferrioxyd wurde durch Wasserstoff reduziert. Kein teeriger Geruch; kein Ammoniak.

3. Die Gase wurden getrocknet, indem man die Waschflasche mit Wasser fortliets. Wieder kein Ammoniak.

4. Die Temperaturen wurden von dunkler bis zu heller Rotglut verändert, wobei man einen Verbrennungsofen benutzte; es zeigte sich kein Ammoniak. RAMSAY und YOUNG erhitzten das Rohr auf Rotglut, obwohl Ammoniak sich bei 500° zu zersetzen beginnt.

Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel.

Die Versuche wurden wiederholt ausgeführt unter Anwendung von einem durch Wasserstoff reduzierten Nickel, von Nickeldraht und von elektrolytisch hergestelltem Nickel. Es war kein Anzeichen für die Bildung von Ammoniak zu entdecken.

Reduktion von Stickoxyd in Gegenwart von Nickel.

SABATIER und SENDERENS zeigten, daß Sumpfgas gebildet wird durch Reduktion von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Gegenwart von durch Wasserstoff reduziertem Nickel. Wir haben untersucht, ob die Oxyde von Stickstoff, Schwefel und Phosphor gleichfalls in Gegenwart von reduziertem Nickel reduziert werden.

Stickoxyd ist zu Ammoniak mittels Wasserstoff in Gegenwart poröser Stoffe wie Platinschwamm, Ferrioxyd u. dgl. reduziert worden. Beim Nickel konnten SABATIER und SENDERENS zeigen, daß durch Überleiten von Stickoxyd über reduziertes Nickel Nickeloxyd (NiO) gebildet wird. Wir haben gefunden, daß beim Überleiten eines Gemisches von Stickoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1:3 (oder besser von 1:4) über erhitztes reduziertes Nickel fast das ganze Stickoxyd in Ammoniak verwandelt wird, so daß kaum

unreduziertes Stickoxyd zurückbleibt. Die Reaktion beginnt bei ungefähr 300°, und nachdem sie einmal angefangen hat, kann die Temperatur auf 120° herabgesetzt werden, ohne daß die Reduktion aufhört. Bei ungefähr 300° verläuft die Reduktion sehr geschwind und es bilden sich sehr beträchtliche Mengen von Ammoniak. Blindversuche wurden ausgeführt durch Überleiten von Stickoxyd über erhitztes Nickel, nachdem alle Luft durch Kohlensäure verdrängt und der Apparat dann in einem Strom desselben Gases abgekühlt war, um Sauerstoff auszuschließen. Man fand, daß sich weder ein Nitrid, noch Nitrit, noch Nitrat des Nickels bildete. Man sieht also, daß die Reduktion von Stickoxyd direkt stattfindet und daß Nickel als Katalysator wirkt.

Reduktion von Schwefeldioxyd in Gegenwart von Nickel.

Als ein trockenes Gemisch der beiden Gase über erhitztes Nickel geleitet wurde, entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Die Reaktion fand statt bei dunkler Rotglut; sie scheint nicht direkt zu verlaufen. GEITNER¹ hat bereits gezeigt, daß wässerige schwefelige Säure von Nickel bei 200° unter Bildung von NiS zersetzt wird. Bei 6 stündigem Überleiten von trockenem Schwefeldioxyd über reduziertes oder elektrolytisches Nickel bildete sich auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas Nickelsulfid, und als eine gewogene Menge dieses Nickels an der Sprengelpumpe erhitzt wurde, konnten sehr kleine Mengen von Schwefeldioxyd gesammelt werden. Es scheint, daß Schwefelwasserstoff sich z. T. durch Reduktion des entstandenen Nickelsulfids bildet und z. T. durch Reduktion des eingeschlossenen Schwefeldioxyds. (Blindversuche zeigten, daß gefälltes Nickelsulfid beim Erhitzen durch Wasserstoff reduziert wird, obwohl in WATTS „Dictionary of Chemistry“, Bd. III, angegeben ist, daß Nickelmonosulfid durch Wasserstoff nicht zersetzt wird.)

Reduktion von Phosphorpenoxyd in Gegenwart von Nickel.

Phosphorpenoxyd wurde zuerst in einem Sauerstoffstrom mehrere Stunden erhitzt, um etwa darin enthaltenen freien Phosphor zu oxydieren. Beim Überleiten von Wasserstoff über Phosphorpenoxyd, das in einem Röhrenheizer erhitzt wurde, bildete sich kein Phosphorwasserstoff. Als man jedoch Pentoxyd mit reduziertem Nickel mischte — das Pentoxyd wurde direkt aus der Flasche in das Rohr

¹ *Ann.* 139, 354.

gebracht, um Feuchtigkeit zu vermeiden —, bildeten sich beim Erhitzen unterhalb dunkler Rotglut in einem Strom von Wasserstoff reichlich die charakteristischen Ringe von Phosphorwasserstoff; Silbernitratlösung färbte sich sogleich schwarz. Das Gas entzündete sich nicht wegen seiner Verdünnung mit einer großen Menge Wasserstoff. Eine Waschflasche mit Wasser muß zwischen dem Auslaß des Rohres mit dem Gemisch und dem Rohr, das zur pneumatischen Wanne führt, eingeschaltet werden, um die Dämpfe von sublimierendem Phosphorpentoxyd zurückzuhalten. Die Reduktion des Pentoxyds scheint indirekt stattzufinden. Als bei Blindversuchen Pentoxyd und metallisches Nickel unterhalb dunkler Rotglut in einem Strom von Kohlendioxyd erhitzt wurde, sublimierte ein Teil des Pentoxyds, und die verbleibende Masse bestand aus unverändertem Nickel mit glasigen Teilen von geschmolzenem Pentoxyd, Nickelphosphid und etwas -phosphat (die Einzelheiten sollen in einer besonderen Abhandlung mitgeteilt werden). Da Phosphate durch Wasserstoff nicht reduziert werden, so scheint die Reduktion von Phosphorpentoxyd in Gegenwart von Nickel so zu verlaufen, daß das als Zwischenprodukt gebildete Phosphid reduziert wird.

Rajshahi College, Eastern Bengal, Indien, Chem. Laboratory, 15. Aug. 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1910.