

diese zeigen verschiedene Spaltungsmöglichkeiten (siehe z. B. Fußnote ¹⁸).

Ferner ist N_2O wegen seiner großen Wasserlöslichkeit ohnehin schwer zu fassen; um seine Ab- oder Anwesenheit in den Produkten der NH_3 -Oxydation festzustellen, bedarf es spezieller Versuche; diese sind in der Literatur nicht bekannt.

Baudisch und Mayer ²⁶) erhielten beim Versuch gasförmigen HNO nachzuweisen stets nur die Spaltungsstücke NO und H_2 .

Unter den oben besprochenen Gesichtspunkten wurde die ganze über die NH_3 -Oxydation vorhandene Literatur ²⁷) kritisch durchgesehen, ohne auf Widersprüche mit den Beobachtungen zu stoßen, und es konnten die verschiedenen scheinbar einander widersprechenden experimentellen Befunde in Einklang gebracht werden (siehe z. B. die Zusammenstellung der „optimalen“ Temperaturen und die Fig. 1 in Abhandlung I). Meistens wurde der wesentliche Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit wenig berücksichtigt ²⁸).

Die Gesetzmäßigkeiten der am Platin verlaufenden NH_3 -Oxydation können auf andere Metalle der Platingruppe übertragen werden. So besteht nach den Untersuchungen von Decarriere ²⁹) eine weitgehende Ähnlichkeit in der Wirkung von Platin, Palladium und ihren Legierungen. Duparc, Wenger und Urfer (loc. cit.), die jedoch unter wenig definierten Versuchsbedingungen arbeiteten, heben die gute Wirksamkeit von Rhodium-Asbest vor; von Interesse ist der geringe Rh-Gehalt in dem angewandten Asbestkontakt, die besten NO -Ausbeuten wurden bei 0,1% Gehalt an Rh (bei Anwendung von Pt-Asbest dagegen bei 3% Pt) erzielt, bei geringerem Gehalt nimmt die NO -Bildung schnell ab.

Die zahlreich vorgeschlagenen Metalloxyd-Kontaktsubstanzen können im Vergleich mit reinem Platin als Kontakte von geringerer Wirksamkeit oder von kleinem Gehalt am eigentlichen Katalysator angesehen werden. Jedoch kann ihre Wirksamkeit durch verschiedene Zuschläge und zweckmäßige Herstellung sehr gehoben werden. So hat die B. A. S. F. aus dem Eisenoxyd-Wismutoxydkatalysator einen betriebsfähigen Konkurrent zu dem Pt-Kontakt geschaffen. Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse der Verbrennungsversuche mit oxydischen Kontaktsubstanzen ³⁰) lassen sich mit Hilfe der oben aufgestellten Theorie erklären.

Zusammenfassung ³¹).

Die früheren Ammoniakoxydationsversuche am Platin wurden mit Sauerstoffgemischen bis zu Temperaturen von 1300° , Strömungsgeschwindigkeiten von 570 cm/sec und Kontaktzeiten von Millionstel Sekunden ausgedehnt. Auch bei 1200° und mehr kann die Stickoxydausbeute an drei zusammengelegten Platindrahtnetzen 90% übersteigen.

beständige feste Substanz, zerfällt in wässrigen Lösungen in Stickoxydul und Wasser [siehe Brönsted u. Pedersen. Ztschr. phys. Chem. 108, 185 (1924)].

²⁶) B. 46, 117 [1913].

²⁷) Zu der in Abhandlung I gebrachten Literaturzusammenfassung seien hier, außer den schon oben zitierten, noch folgende Arbeiten erwähnt. Wyld, Chem. Age 4, 150 [1921]; Imison und Russel, Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 37 [1922]; Maljarewsky, Ztschr. angew. Chem. 38, 1113 [1925].

²⁸) In vielen Arbeiten fehlen die Angaben über die lineare Gasströmungsgeschwindigkeit und Kontaktanordnung.

²⁹) Bull. Soc. Chim. France (4) 25, 489 [1919]; 35, 48 [1924].

³⁰) Siehe: Maxted, Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 777 [1917]; Neumann u. Rose, Ztschr. angew. Chem. 33, 51 [1920]; Piggot, Journ. Amer. Soc. Chem. 43, 2034 [1921].

³¹) Vergleiche nach Abhandlung IV. B. 60, 536 [1927].

Die Abhängigkeit des Verbrennungsprozesses von dem Mengenverhältnis des Sauerstoffs zu Ammoniak wurde untersucht und die bei kleinen Gasströmungsgeschwindigkeiten wichtige Rolle der Gegendiffusion, die zur Stickstoffbildung im Gasraume vor dem Katalysator führt, durch spezielle Versuche festgestellt.

Es wurde versucht, den komplizierten Verlauf der Verbrennung im ganzen untersuchten Gebiet zu deuten. Dabei wurden besonders die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten und die räumliche Konzentrationsverteilung berücksichtigt.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität zu Berlin ausgeführt. Dem Leiter des Instituts Prof. Dr. M. Bodenstein bin ich zu bestem Dank verpflichtet.

[A. 301.]

Versuch einer Theorie der katalytischen Ammoniakverbrennung

von MAX BODENSTEIN.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 6. Nov. 1926.)

In der vorstehenden Abhandlung kommt Andrusow zu dem Schluß, die Vorgänge bei der katalytischen Ammoniakverbrennung seien so kompliziert, daß es noch sehr vieler Arbeit bedürfen würde, um sie zu klären und zu einer befriedigenden mathematischen Beschreibung des Ganzen zu gelangen. Daß der Prozeß ein ungewöhnlich verwickelter ist, darüber ist kein Zweifel möglich, und ebenso ist sicher, daß eine Theorie, die ihn im einzelnen beherrscht, noch nicht aufzustellen ist. Aber ich glaube, daß man die Grundzüge einer solchen Theorie doch auch heute schon entwickeln kann, daß sich die vorhandenen Beobachtungen zwanglos in diese einordnen lassen, und daß sie zu einer Reihe von Folgerungen führt, die unschwer durch den Versuch zu prüfen sind.

Um durch den Wirrwarr der Tatsachen hindurchzufinden, ist es nötig, den Prozeß zu idealisieren, und dann zu untersuchen, wie aus vernünftigen Gründen die beobachtbaren Tatsachen von diesem Ideal abweichen müssen. Das Ungewöhnlichste an der Ammoniakverbrennung ist zweifellos, daß nicht, wie es sonst bei chemischen Umsetzungen geschieht, bei zunehmenden Reaktionszeiten die Ausgangsstoffe allmählich verschwinden und den Reaktionsprodukten Platz machen, sondern daß, von Versuchen abgesehen, die unter extremen Bedingungen an gestellt sind, stets das gesamte Ammoniak verschwunden ist, und die Resultate sich nur dadurch unterscheiden, daß entweder mehr in Stickoxyd oder mehr in Stickstoff übergegangen ist.

Zur Deutung dieser Tatsachen hat Andrusow eine Reaktionsfolge angenommen, in der zuerst aus Sauerstoff und Ammoniak am Katalysator der Stoff HNO sich bildet



der dann weiter mit Ammoniak Stickstoff und, sei es für sich, sei es mit Sauerstoff, Stickoxyd liefert.

Ich glaube nun, daß eine ausführliche Diskussion dieser Gedanken zu den genannten Grundzügen einer Theorie des Vorgangs auch heute schon berechtigt, und möchte das im folgenden darlegen.

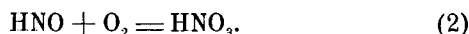
Zunächst die Annahme des HNO . Das wäre das Anhydrid eines Dioxyammoniaks $NH(OH)_2$, eines Stoffes, der bei Zimmertemperatur realisiert worden ist, und deswegen nicht undenkbar. Dieselben Dienste leistet übrigens dieses Dioxyammoniak selbst, wie sich ohne weiteres aus dem Folgenden ergeben wird.

Die Annahme dieses Zwischenstoffes hat nun den Vorzug, in äußerst einfachen Reaktionen zu den Ergebnissen der Beobachtungen zu führen. Unter einer einfachen Reaktion verstehe ich dabei eine solche, bei der nur zwei Molekeln miteinander reagieren; denn nur für solche finden bei den ungeheuer kurzen Zeiten der Umsetzungen der schnell strömenden Gase die nötigen Zusammenstöße statt; Zusammenstöße dreier Molekeln sind zu selten, zumal wenn einer oder gar zwei der Partner kurzlebige und daher im allgemeinen nur in geringen Konzentrationen auftretende Gebilde sind.

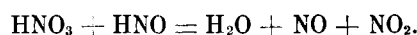
Abgesehen von dieser „Einfachheit“ müssen die anzunehmenden Reaktionen natürlich auch die Bedingung erfüllen, daß sie energetisch möglich sind, eine Bedingung, die den gelegentlich zur Deutung herangezogenen Zerfall der Gase in Atome ausschließt. In genügender Annäherung wird diese Bedingung erfüllt, wenn dabei Wärme entwickelt wird.

Dann wären die angenommenen Teilvorgänge:

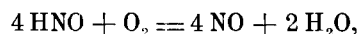
$\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$ (oder $= \text{NH}(\text{OH})_2$, s. o.). (1)
Dies HNO kann nun mit Sauerstoff oder mit Ammoniak reagieren:



HNO_3 ist ein bei Zimmertemperatur relativ beständiger Stoff, HNO etwas unter allen Umständen höchst instabiles; der Vorgang (2) ist daher sicherlich energetisch möglich. Er entspricht natürlich durchaus den uns geläufigen Autoxydationen, bei denen Sauerstoff als O_2 aufgenommen wird unter Bildung eines Superoxyds. Denn hier ist natürlich Salpetersäure ein solches; es zerfällt sogleich weiter, etwa über $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$, $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$, $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 = 4\text{NO} + 2\text{O}_2$. Diese Folge kann irgendeine ähnliche sein, die angeschriebene entspricht am besten den über diese Reaktionen vorliegenden Beobachtungen. Es sind alles Reaktionen, die schon bei mäßigen Temperaturen sehr schnell verlaufen, und die daher bei den hohen Temperaturen der Ammoniakverbrennung den superoxydischen Sauerstoff der Salpetersäure schnellstens wieder zur Verfügung stellen. Es kann übrigens Salpetersäure direkt den Sauerstoff ersetzen nach



Deswegen kann (2) durch die Bruttogleichung wiedergegeben werden:



eine Gleichung, die natürlich in keiner Weise den Reaktionsmechanismus ausdrücken soll.

Das HNO soll andererseits mit Ammoniak reagieren und Stickstoff liefern. Das geschieht nach:



Auch diese Gleichung ist trotz des Auftretens von freiem Wasserstoff energetisch möglich. Die Bildungswärmen der Stoffe aus den Molekeln der Elemente sind:

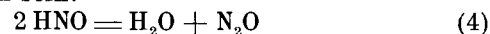


Die Bildungswärme von HNO aus den Elementen muß also kleiner sein als + 57 kcal, damit die gesamte Reaktionswärme von (3) positiv ist, und das ist sie ganz zweifellos.

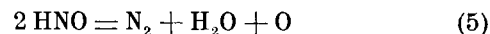
Wir haben also drei ganz einfache und durchaus plausible Reaktionen, die von Ammoniak und Sauerstoff über HNO zu Stickoxyd und Stickstoff führen. Für (2) und (3) ist dabei noch die Tatsache zu betonen, daß sie in ihrem geschwinden Ablauf nicht an einen Katalysator gebunden sind, sondern ebenso im freien Gasraum bei praktisch jedem Zusammenstoß der Partner sich vollziehen müssen.

Neben diesen Reaktionen (2) und (3) wird man aber

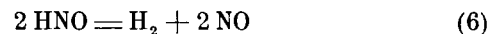
auch die Umsetzung von zwei Molekeln HNO ins Auge fassen müssen. Das Produkt dieser Umsetzung kann sehr verschieden sein:



oder:



oder:



Wieweit sie in Betracht kommen, will ich später untersuchen.

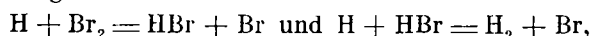
Wollen wir nun auf Grund dieser Teilvorgänge den Ablauf der ganzen Katalyse beschreiben, so müssen wir, wie gesagt, zunächst idealisieren. Dafür wollen wir voraussetzen, daß neben den bisher besprochenen Umsetzungen keine weiteren stattfinden, daß Ammoniak nicht für sich in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt, daß Stickoxyd und Ammoniak nicht miteinander reagieren und dgl.

Das dürfen wir für einen idealen Prozeß natürlich ganz unbedenklich tun. Aber auch vom realen entfernen wir uns dadurch nicht weit; durch die Untersuchungen von *Andrussow* ist gezeigt, daß diese Reaktionen bei den Temperaturen der Ammoniakverbrennung wesentlich langsamer verlaufen als diese.

Zur Idealisierung des Prozesses wollen wir nun annehmen, daß der Katalysator gleichmäßig durch das ganze Gas verteilt sei, und daß sich an ihm langsam je eine Molekel Ammoniak mit einer von Sauerstoff umsetzt. Es hat also von Beginn des Prozesses an ein dauernder Konzentrationsausgleich statt wie in einem ruhenden Gase, jede eben gebildete HNO-Molekel reagiert mit Sauerstoff oder mit Ammoniak, je nach der Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens mit dem einen oder mit dem anderen. Was dabei herauskommt, habe ich in etwas primitiver Weise so ausgerechnet, daß ich beispielsweise von $200\text{O}_2 + 100\text{NH}_3$ 10 HNO als gebildet annahm und diese dann im Verhältnis 200 : 100 auf Bildung von Stickoxyd und Stickstoff verteilte. Aus den stöchiometrischen Gleichungen ergibt sich dann der Verbrauch von Sauerstoff und Ammoniak, und mit der so verbleibenden Menge beider Gase wird ebenso verfahren, bis das eine zu Ende ist. Das ist natürlich nicht ganz exakt und nicht im mindesten mathematisch elegant, aber es genügt vollkommen. Dabei gibt es etwas verschiedene Resultate, je nachdem man annimmt, daß der nach (3) entstehende Wasserstoff verbrennt oder nicht, da ja im ersten Falle der Sauerstoff schneller verbraucht wird. Beide Annahmen sind diskutabel; für den Gasraum dürfte bis 900° mindestens die erste zutreffen, für den Katalysator natürlich immer die zweite. Für unseren Idealprozeß ist daher die zweite wahrscheinlicher, aber es lohnt nicht, die Frage zu diskutieren, der Unterschied ist gering.

Die Verteilung der HNO-Molekeln gemäß der Konzentrationen von Sauerstoff und Ammoniak ist nun nicht frei von Willkür. Sie entspricht natürlich der Häufigkeit der Zusammenstöße mit den beiden konkurrierenden Molekelarten — denn vom Einfluß der etwas verschiedenen Molekeldurchmesser von Ammoniak und Sauerstoff dürfen wir absehen, das macht für unsere orientierende Rechnung gar nichts aus. Aber es ist möglich, daß der immer nahe bei 1 liegende Bruchteil der Stöße, der erfolgreich ist, nicht bei beiden Kombinationen gleich ist, bedingt dadurch, daß etwa beim Ammoniak nicht alle Seiten der Molekel in gleicher Weise für einen Umsatz geeignet sind, während das beim Sauerstoff der Fall ist. Einen völlig analogen Fall der Art haben wir bei der Bildung des Bromwasserstoffs aus den Elementen. Da

wird zunächst — die Reaktion ist jetzt in allen Einzelheiten geklärt — aus $\text{Br} + \text{H}_2$ gebildet $\text{HBr} + \text{H}$. Das Wasserstoffatom reagiert dann, wie hier HNO , nach zwei Richtungen:

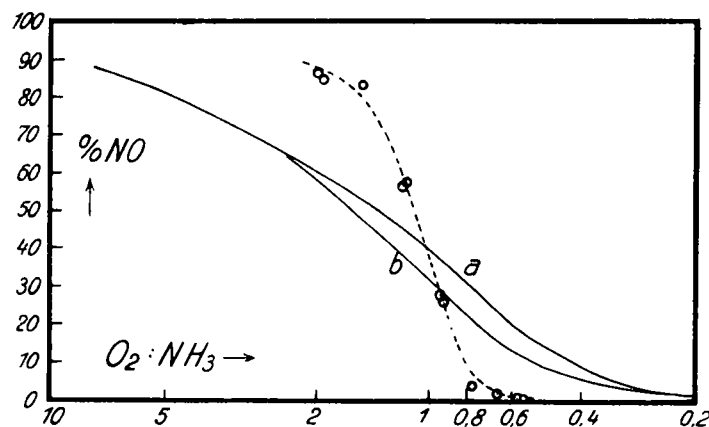


und bei dieser zweiten Reaktion ist die Ausbeute der Stöße nur $\frac{1}{8}$ von der bei der ersten: Die Brommolekel kann mit einem von jeder Seite herantretenden Wasserstoffatom sich umsetzen, Bromwasserstoff nur mit dem, das die H-Seite trifft.

Es ist also möglich, daß hier ähnliches vorliegt, daß etwa die Stoßausbeute für $\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{HNO}_3 \dots$ günstiger wäre als die für $\text{HNO} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Ich komme auf diese Frage sogleich noch einmal zurück und will nun zunächst untersuchen, wie die Verhältnisse der Wirklichkeit sich von diesen idealisierten unterscheiden müssen. Es war angenommen, daß die Bildung von HNO so langsam erfolgt, daß jede HNO -Molekel, die sich vom Katalysator löst, im Gasraum das Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ vorfindet, das sich aus der ursprünglichen Gaszusammensetzung und dem Grad der Umsetzung ergibt. Das wird praktisch nicht der Fall sein. Es wird vielmehr nächst dem Katalysator das Gas durch Wegnehmen von $1 \text{ NH}_3 + 1 \text{ O}_2$ an dem Gas angereichert, das von vornherein im Überschuß vorhanden war. Die wirklichen Ausbeuten müssen daher von den berechneten zugunsten des Überschußgases abweichen.

In der nachstehenden Figur sind nun die Ausbeuten an Stickoxyd als Ordinaten eingetragen gegen das Verhältnis Sauerstoff zu Ammoniak im Ausgangsgas, wobei nicht dieses selbst, sondern sein log als Abszisse



verwendet wurde, um die Werte < 1 nicht zu sehr aneinander rücken zu lassen. Die ausgezogenen Kurven stellen die Idealausbeuten dar, die obere a unter der Voraussetzung, daß der nach (3) gebildete Wasserstoff frei bleibt; die untere b unter der, daß er verbrennt. Als Kreise sind, durch die punktierte Kurve verbunden die Beobachtungen eingetragen, welche Andrusow in der Tabelle 3 der vorhergehenden Abhandlung zusammengestellt hat, die einzigen, bei denen das Verhältnis Sauerstoff : Ammoniak in weiteren Grenzen geändert wurde.

Diese beobachteten Werte liegen nun in der Tat bei $\text{O}_2 > \text{NH}_3$ oberhalb, bei $\text{O}_2 < \text{NH}_3$ unterhalb der Idealkurven, und ihre Verbindungslinie schneidet sie bei $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1$, d. h. an der Stelle, wo durch Wegnahme von 1 O_2 auf 1 NH_3 keine Konzentrationsänderung entstehen kann. Diese letzte Tatsache spricht dafür, daß die Verteilung von HNO auf die Umsetzungen mit Sauerstoff und Ammoniak in der Tat im Verhältnis der Zusammenstöße erfolgt, daß nicht durch sterische Faktoren etwa die Umsetzung mit Sauerstoff bevorzugt ist.

Die Anreicherung des Überschußgases liegt dabei in durchaus plausiblen Grenzen und wird naturgemäß nach beiden Seiten um so stärker, je mehr das Ausgangsgas sich vom Verhältnis $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1$ entfernt. In der folgenden Tabelle stehen nebeneinander: das verwendete Verhältnis $\text{O}_2 : \text{NH}_3$, die der Kurve gemäß abgeglichene Ausbeute, das Verhältnis $\text{O}_2 : \text{NH}_3$, dem diese Ausbeute auf der Idealkurve entsprechen würde (und zwar der wahrscheinlicheren b), endlich die daraus abgeleitete Anreicherung des Überschußgases.

$\text{O}_2 : \text{NH}_3$ wirklich	Proz. NO abgeglichen	$\text{O}_2 : \text{NH}_3$ ideal	Anreicherung n-fach
2,0	87	9,0	4,5
1,5	79	4,4	2,9
1,4	76	3,6	2,6
1,18	57	1,9	1,6
0,93	28	0,87	1,2
0,83	13	0,64	1,3
0,76	6	0,41	1,9
0,66	2	0,25	2,6

Der Betrag dieser Anreicherung unterrichtet über das Verhältnis der Geschwindigkeit der Bildung von HNO zu der seiner weiteren Umsetzungen und muß daher in bestimmten Beziehungen stehen zu der Zusammensetzung des Ausgangsgases. Aber hierüber Berechnungen anzustellen ist verfrüht, dafür ist das Versuchsmaterial zu gering und nicht genau genug, sind doch die wiedergegebenen Versuche schon insofern nicht ganz streng vergleichbar, als sie bei etwas sich ändernder Strömungsgeschwindigkeit gemacht sind.

Aber es kann zur Kritik dieser Überlegungen noch eine sehr große Gruppe von Beobachtungen herangezogen werden. Fast alle bisherigen Untersuchungen enthalten Messungen über den Einfluß der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit bei Gasen, die etwa doppelt bis dreimal so viel Sauerstoff wie Ammoniak enthalten.

Betrachten wir hier zunächst den Einfluß der Temperatur, so sind bei extrem niederen Temperaturen die Ausbeuten schlechter als der Idealkurve entspricht: hier findet Zersetzung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff statt und drückt die Ausbeuten herunter; im gleichen Sinne kann auch ein schlechter Katalysator wirken, der sehr wohl wenig wirksam sein kann für die Verbrennung, wirksam für den Zerfall.

Von diesen extremen Verhältnissen abgesehen steigt nun die Ausbeute für gegebene Strömungsgeschwindigkeit stets mit der Temperatur bis zu einem Maximum an, um dann wieder abzufallen. Die Lage des Maximums kann durch passende Kombination von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit immer auf etwa die gleiche Höhe gebracht werden, sowohl bei 450° wie bei 1100° können etwa 95% Umsetzung erhalten werden, nur muß dabei die Geschwindigkeit des Gasstroms entsprechend gesteigert werden.

Auch das entspricht vollkommen der vorgeschlagenen Theorie, in der es ja nur auf das Verhältnis der Geschwindigkeit der Bildung des HNO zu der seiner weiteren Umsetzungen ankommt.

Daß nun oberhalb des Temperaturoptimums die Ausbeute zurückgeht kann zwei Gründe haben. Einen, ich möchte sagen äußerlichen: das gebildete Stickoxyd zerfällt für sich oder es reagiert, wahrscheinlich in noch größerem Ausmaß, gegen den Gasstrom zum Ammoniak diffundierend mit diesem. Aber der Grund kann auch in der Reaktion selbst liegen. Wenn HNO sich sehr schnell bildet, so staut es sich am Katalysator an. Es

kann dann eine HNO-Molekel, statt eine von Sauerstoff oder Stickstoff zu finden, eine zweite des gleichen Stoffes treffen. Mit der kann es, wie oben schon erwähnt, vielleicht reagieren nach $2\text{HNO} = \text{H}_2 + 2\text{NO}$. Das würde natürlich keine Herabsetzung der Ausbeute geben. Aber es ist auch möglich, daß der Umsatz statthat nach $2\text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$, oder nach $2\text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}$, und das ergäbe eine solche.

Um zwischen diesen beiden Ursachen zu entscheiden, müßten wir wissen, ob die Umsetzung zweier HNO-Molekeln zu NO oder zu Stickstoff (bzw. zu dem ihm für unsere Betrachtungen äquivalenten Stickoxydul) führt. Die oben ausführlich besprochenen Versuche sprechen gegen die erste Alternative. Sie sind bei hoher Temperatur gemacht, also bei hoher Geschwindigkeit der Bildung von HNO; dessen Stauung wäre daher hier sehr wahrscheinlich und dann natürlich am wahrscheinlichsten bei dem Gas $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1$, das bei glatter Umsetzung nur HNO ergeben kann. Hier müßte also eine besonders günstige Stickoxydausbeute auftreten, mindestens dürfte sie nicht unmittelbar jenseit dieses Gases so sehr schnell zu kleinen Werten absinken.

Es ist daher unwahrscheinlich, daß zwei HNO-Molekeln miteinander Stickoxyd und Wasserstoff liefern können, und es ist deshalb unmöglich, aus dem vorhandenen Versuchsmaterial zu entscheiden, ob der Grund der Verschlechterung der Ausbeute jenseit des Optimums ein innerer ist, oder ob er nur in einem nachträglichen Verbrauch des gebildeten Stickoxyds liegt.

Auch daß für gegebene Temperatur ein Optimum der Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls in allen Arbeiten beobachtet wurde, liefert hier keine Entscheidung. Das ist ebenso aus beiden Gründen verständlich.

Die obigen Betrachtungen berücksichtigen wie die Gesamtheit der in der Literatur mitgeteilten Versuche in erster Linie die Verbrennung am Platin. In der Praxis spielt neben ihr die am Wismut getränkten Eisenoxyd eine erhebliche Rolle, und es scheint, daß der nicht allzu geschwinde Durchgang des Gases durch die mehrere Zentimeter dicke Schicht dieses Katalysators höchstens zu Ausbeuten führen dürfte, die unseren Idealkurven entsprechen. Denn in diesen Schichten wäre doch mit großer Annäherung die Voraussetzung dieser Kurven realisiert, daß der Katalysator gleichmäßig auf den ganzen Reaktionsraum verteilt ist, daß also im Verhältnis zur Verweilzeit des Gases die Geschwindigkeit der Bildung des HNO mäßig ist.

Daß man trotzdem auch hier gute Ausbeuten erhält, scheint die beschriebene Deutung des Prozesses über den Haufen zu werfen. Aber man braucht nur anzunehmen, daß auch hier die Reaktion sich nur in einer dünnen obersten Schicht des Katalysators vollzieht, um die Verhältnisse denen am Platinkontakt gleichzumachen. Ich denke, daß nichts gegen diese Annahme spricht, und daß daher auch von dieser Seite kein Widerspruch gegen den geschilderten Reaktionsmechanismus vorliegt.

Der Aminoniakverbrennung analog vollzieht sich die

von Cyanwasserstoff, worauf Andrusow¹⁾ hingewiesen hat. Die Analogie ist in jeder Hinsicht vollkommen, und auch das spricht stark für meine Deutung. Auch hier ist als primärer Vorgang leicht verständlich:



und alles übrige bleibt, wie beim Ammoniak, höchstens mit dem Unterschied, daß hier auch das Kohlenoxyd Sauerstoff aufnehmen kann und daher erst höhere Sauerstoffgehalte des Ausgangsgases zu den gleichen Ausbeuten führen.

So glaube ich, daß die Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen mit der geschilderten Deutung des Vorgangs im Einklang ist. Man wird noch mancherlei Versuche machen müssen, um sie zu stützen, man wird versuchen können, die Salpetersäure durch weitestgehende Abschreckung unmittelbar hinter dem Kontakt abzufangen, man wird feststellen, wie sich bei wechselnder Gaszusammensetzung Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur auswirken, man wird sich bemühen zu ermitteln, was bei der Umsetzung zweier Molekeln HNO entsteht.

Dabei wird es leicht geschehen können, daß die gemachten Annahmen modifiziert werden müssen. Was sie vorläufig leisten können ist, wie ich schon betonte, längst nicht eine vollkommene Beschreibung des komplizierten Prozesses, sondern nur ein allgemeiner Überblick über ihn. Was sie aber sicher in Zukunft liefern können, ist eine Führung zu einer systematischen weiteren Erforschung dieser ungewöhnlichen Katalyse, welche alle die zahlreichen bisher erschienenen Arbeiten mangels einer geeigneten Arbeitshypothese nicht gebracht haben.

Zum Schluß kann ich das Ergebnis des Vorstehenden kurz zusammenfassen:

Für die Deutung der katalytischen Ammoniakverbrennung werden folgende Reaktionen angenommen:

1. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung reagiert hauptsächlich nach zwei Richtungen:

2. $\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{HNO}_3$; HNO_3 zerfällt mit dem Endergebnis NO , H_2O , O_2 ;

3. $\text{HNO} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Daneben kann auch, wenn der Verbindung HNO weder Sauerstoff noch Ammoniak genügend zur Verfügung steht, stattfinden:

4. $2\text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ oder $2\text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}$ oder weniger wahrscheinlich $2\text{HNO} = \text{H}_2 + 2\text{NO}$.

Es wird erörtert, wie das Verhältnis der vier Reaktionen unter gewissen, den Prozeß idealisierenden Annahmen sich gestaltet, es wird gezeigt, daß die Beobachtungen, insbesondere die von Andrusow mit stark variierten Verhältnissen $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ sich mit diesen Vorstellungen in Übereinstimmung befinden, und es werden Versuche angegeben, durch welche diese zur Deutung des Prozesses geeignet erscheinende Arbeitshypothese weiter geprüft werden kann. [A. 316.]

¹⁾ Ber. 59, 458 [1926].

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- u. Kraftgas, Teer, Nebenprodukte, Acetylen.

Kurt Täschner, Düren (Rhld.). **Vorrichtung zum automatischen Abstellen von Brennstoff.** Bei vorliegender, durch ein Uhrwerk auszulösenden Vorrichtung wird die Beaufsichtigung des Kochgefäßes während des ganzen Kochprozesses überflüssig. Sobald der Höchstdruck im Kochgefäß erreicht ist, stellt

sich die Vorrichtung selbsttätig in der Weise ein, daß nach einer Stunde die Brennstoffzuführung durch die Vorrichtung automatisch abgestellt wird, womit gleichzeitig der Kochprozeß beendet ist. Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 425 219, Kl. 4 c, Gr. 13, vom 30. 12. 1924, ausg. 17. 2. 1926.) on.

Kurt Täschner, Düren (Rhld.). **Vorrichtung zum automatischen Abstellen einer Heizquelle.** Den Gegenstand vorliegen-