

ciumcarbonats immer weiter hinausgeschoben; auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich eine Schicht von dickem Schaum. Er verschwindet im Moment der beginnenden Ausfällung von Calciumcarbonat. Das letztere sammelt sich als feiner weißer Schlamm am

Boden des Gefäßes. Die Reaktion erreicht in allen Fällen einen konstanten Endwert; die verbleibende Resthärte ist umso größer, je höher die zugestzten Gelatinemenge war. [A. 44.]

(Schluß folgt.)

## Über die Ammoniakverbrennung.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 19. September 1927.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten Andrußow<sup>1)</sup> und Bodenstein<sup>2)</sup> Arbeiten über die katalytische Ammoniakverbrennung, in denen sie diesen verwickelten Prozeß auch theoretisch zu deuten versuchen. Sie erwähnen dabei meine Versuche<sup>3)</sup> und meine Theorie dieser Reaktion nur in einer inhaltlich sogar falschen Anmerkung. Ich bin daher gezwungen, auf ihre Arbeiten ausführlicher einzugehen.

Andrußow untersuchte die Verbrennung des Ammoniaks in der Hauptsache am Platinkontakt. Er fand außer Stickstoff, Wasserstoff, Stickoxyd und den vom Stickoxyd sich ableitenden Verbindungen keinerlei Neben- bzw. Zwischenprodukte der Reaktion. In der Annahme, daß solche überhaupt nicht nachzuweisen wären, hatten also er und Bodenstein völlige Freiheit in den Annahmen über den Weg, auf dem die verschiedenen Verbrennungsprodukte sich bilden. Sie wählten als Hauptzwischenprodukt der Reaktion  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  das Nitroxyl  $\text{ONH}$ , das dann durch direkten Zerfall nach  $2\text{ONH} = 2\text{NO} + \text{H}_2$  oder indirekt nach  $\text{ONH} + \text{O}_2 = \text{HNO}_3$  über die Salpetersäure als Superoxyd in Stickoxyd übergehen soll. Das Nitroxyl  $\text{ONH}$  hat allerdings vor anderen Körpern den Vorzug voraus, in einer einfach zu errechnenden Reaktion:  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{ONH}$  sich bilden zu können; und die Überlegung Bodensteins, daß der Schnittpunkt der Kurve der wirklichen Verbrennung mit der Theorie sich an dem Punkte  $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$  schneidet, scheint auch für die Bildung von Nitroxyl zu sprechen.

Andrußow und Bodenstein haben es aber unterlassen, ihre beiden physikochemischen Argumente auch vom chemischen Standpunkt aus zu prüfen. Dem Chemiker ist das Nitroxyl kein so ganz unbekannter Stoff. Es entsteht bei einer Reihe von Reaktionen als Zwischenprodukt und verwandelt sich unseres Wissens ausnahmslos rascher, als irgendein Reagens zugreifen kann, in Stickoxyd. Daß diese Verwandlung nach Angeli über die untersalpetrige Säure verlaufen soll, erscheint ganz ungereimt, denn die untersalpetrige Säure ist ein recht haltbarer Körper. Während die Lebensdauer des Nitroxyls bei normaler Temperatur minimale Bruchteile von Sekunden beträgt, rechnet die der untersalpetrigen Säure nach Monaten<sup>4)</sup>. Wenn man nun auch zugeben muß, daß das Nitroxyl bei 400—1000° sich anders verhalten kann als bei Zimmertemperatur, so liegt doch keinerlei Beweis dafür vor, daß es das wirklich tut, und es ist eine ad hoc angepommene Hypothese, daß es z. B. in  $\text{H}_2 + 2\text{NO}$  zerfallen kann. Gerade diese Reaktion hat gar keinen Untergrund in dem bisher Bekannten; denn eine solche Reaktion, bei der sich Wasserstoff entwickelt, müßte durch Oxydationsmittel beschleunigt werden. Wir sehen aber im

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 321 [1926]; ebenda 40, 166 [1927]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 458 [1926]; ebenda 60, 536 u. 2005 [1927].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 174 [1927].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. chem. Unterr. 31, 138 [1918]; Schwefel- und Stickstoff-Studien S. 221 [1924].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 155, 225 [1926].

Gegenteil, daß selbst im Entstehungszustande  $\text{HNO}$  durch die Anwesenheit von Hypochlorit nicht gehindert wird, so schnell wie möglich sich zu Stickoxyd zu anhydrisieren<sup>5)</sup>. Hätte Nitroxyl das Bestreben, in Wasserstoff und Stickoxyd zu zerfallen, so müßte es reduzierenden Charakter tragen. Aber wir sehen, daß die Hauptreaktion, bei der Nitroxyl entsteht:

$\text{ON} \cdot \text{OH} + \text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} = \text{ON} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{ONH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  ganz glatt und schnell verläuft und keine Spur einer Reduktion sowohl von salpetriger Säure wie von schwefliger Säure zu bemerken ist, obwohl doch beide gegen Wasserstoff im Entstehungszustande sehr empfindlich sind. Vielmehr geht das Nitroxyl auch hier glatt unter Wasserabgabe in Stickoxyd über.

Auch über die Haltbarkeit des Nitroxyls  $\text{HNO}$  und des Dioxyammoniaks  $\text{HN}(\text{OH})_2$  sind Andrußow und Bodenstein nicht im Bilde. Andrußow sagt, es sei Angeli gelungen, ein Hydrat des Nitroxyls, nämlich das leicht zersetzbare Dioxyammoniak in wässriger Lösung zu fassen und seine Eigenschaften zu studieren, und Bodenstein meint, die Annahme des  $\text{HNO}$ , des Anhydrids des Dioxyammoniaks, eines Stoffes, der bei Zimmertemperatur realisiert worden ist, sei deswegen nicht undenkbar. Andrußow und Bodenstein befinden sich hier in einem Irrtum. So konnte man früher denken, solange nur die Arbeiten von Angeli über diesen Gegenstand vorlagen, aber inzwischen<sup>6)</sup> habe ich nachgewiesen, daß Angeli sich getäuscht hat und ein Gemisch von Pilotscher Säure mit Natronlauge, in dem sich Dioxyammoniak stetig bildet, umsofort wieder zu zerfallen, für eine haltbare Lösung von Dioxyammoniak nahm.

Andrußow und Bodenstein müssen also dem Nitroxyl, um es als Zwischenkörper der Ammoniakverbrennung verwenden zu können, seine einzige Reaktion, die man mit großer Sicherheit kennt, absprechen, ihm aber dafür eine Reihe anderer Reaktionen zuschreiben, von denen man bisher nie eine Spur gefunden hat.

Demgegenüber habe ich einen anderen Körper als Zwischenprodukt der Ammoniakverbrennung angenommen, dessen Eigenschaften mit den Tatsachen besser in Einklang stehen, nämlich das Imid  $\text{NH}$ . Dieser Körper ist ebensowenig unbekannt wie das Nitroxyl. Wir kennen von ihm seine Neigung, sich zum Triimid

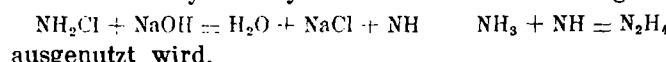
$\text{HN} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{NH}$  zu polymerisieren, das sich dann schnell in  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  aufspaltet. Ist das Imid durch höhere Temperatur an solcher Kondensation verhindert, so spaltet es sich selbst rasch in Stickstoff und Wasserstoff<sup>7)</sup>. Ich nehme daher an, daß bei der Ammoniakverbrennung zunächst Imid entsteht, welches dann vielleicht direkt weiter verbrennt, vielleicht in atomaren Stickstoff und Wasserstoff zerfällt:  $\text{NH} = \text{N} + \text{H}$ , von denen bei Sauerstoffüberschluß der Wasserstoff zu Wasser verbrennt,

<sup>5)</sup> Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 182.

<sup>6)</sup> Ebenda, S. 83—89.

<sup>7)</sup> Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 76—78, 196—197.

der atomare Stickstoff sich aber mit Sauerstoff zu Stickoxyd oder höheren Stickstoffoxyden verbindet. Bei Sauerstoffmangel aber bleiben Stickstoff und Wasserstoff bestehen, und in der Tat findet man dann unter den Verbrennungsprodukten des Ammoniaks neben Stickstoff oft Wasserstoff in solcher Menge (60% Stickstoff und 40% Wasserstoff<sup>a</sup>), daß der Gedanke, beide entstammten einem Zerfall des Imids, naheliegt. (Daß man bei der Verbrennung am Platinkontakt keine nennenswerten Mengen Wasserstoff findet, dürfte darin seinen Grund haben, daß der Wasserstoff unter der Einwirkung des Kontaktes vorzugsweise verbrannt wird.) Allerdings ist der Einwand möglich, Stickstoff und Wasserstoff entstammten einer thermischen Zersetzung des Ammoniaks, und es wäre schwer zu entscheiden, welche Auffassung recht hat, wenn wir nicht eine weitere Reaktion<sup>b</sup>) des Imids kennen würden, nämlich seine Fähigkeit, sich mit Ammoniak zu Hydrazin zu verbinden, eine Reaktion, die im großen fabrikatorisch in der Hydrazinsynthese nach den Gleichungen



Es war anzunehmen, daß bei der Verbrennung des Ammoniaks mit wenig Sauerstoff etwas Imid dem Zerfall entgehen und mit dem großen Überschuß von Ammoniak Hydrazin bilden könnte. Und es war denkbar, daß man dieses Hydrazin durch rasches Abkühlen der Reaktionsgase zum Teil würde erhalten und isolieren können. Und in der Tat zeigten meine vor sieben Jahren unternommenen Versuche, daß sich aus einer in Ammoniak brennenden Sauerstoffflamme Hydrazin isolieren ließ. Andrussov hat es allerdings nicht gefunden. Er schreibt: „Die Versuche mit großen Überschüssen von Ammoniak und sehr geringen Sauerstoffmengen ergaben kein Hydrazin, wie es Raschig vermutet, sondern neben Stickstoff von 600° auch wechselnde Mengen von Wasserstoff.“ Und ein Jahr später erneuert er die Behauptung, daß in den Reaktionsprodukten weder Hydroxylamin noch Hydrazin, auch nicht bei niedrigen Temperaturen, wo sie relativ beständig sind, nachgewiesen werden konnten.

Ich muß mich gegen den Ausdruck „vermutet“ energisch verwahren. Ich habe das Hydrazin nicht vermutet, sondern nachgewiesen. Ich habe die Versuchsanordnung so beschrieben, daß, als ich die Versuche jetzt wiederholen ließ, ein Chemiker allein nach der Beschreibung sogleich beim ersten Versuch das Hydrazin fand. Daß Andrussov es nicht erhielt, ist nicht meine Schuld. Auch das Hydroxylamin, das er nach Zusatz von Aldehyd als Hydroxamsäure nachweisen wollte, hätte er auf diesem Wege nicht gefunden, auch wenn es vorhanden gewesen wäre, denn Hydroxylamin gibt mit Acet- oder Benzaldehyd niemals Hydroxamsäuren. Nur Oxyhydroxylamin (Dioxiammoniak)<sup>c</sup> im Entstehungszustande tut das (Angeli) und die Hydroxamsäuren lassen sich dann leicht durch die intensive Rotfärbung nachweisen, die sie mit Eisenchlorid geben.

Um die Nachprüfungen meiner Versuchsergebnisse noch mehr zu erleichtern, will ich ganz eingehend meine Versuchsanordnung zum Nachweis des bei der Ammoniakverbrennung entstehenden Hydrazins beschreiben: Ein weithalsiger Rundkolben von 1 l Inhalt steht fest in einem ständig von kaltem Wasser durchflossenen Becherglas. Er trägt einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. In der einen Bohrung steckt ein kur-

unter dem Stopfen mündendes Rohr, das zur Zuleitung des Ammoniaks dient. Ein bis in die Mitte des Kolbens reichendes zweites Rohr dient zur Ableitung der Gase ins Freie. Die dritte Bohrung trägt ein T-Stück aus Glas, in dem, durch einen übergestreiften Schlauch verschiebbar befestigt, ein engeres Glasrohr mit ausgezogener Spitze steckt. An das innere Glasrohr wird nach Zwischenschaltung eines Blasenzählers die Sauerstoffbombe, an das freie Ende des T-Stückes die Leuchtgasleitung angeschlossen. (Diese Kombination stellt also einen „Danielischen Hahn“ dar.) Zwischen die Ammoniakbombe und das Ammoniakeinleitungsrohr wird gleichfalls ein Blasenzähler eingeschaltet. Zur Inbetriebsetzung des Apparates werden in den Kolben 50 ccm Ammoniakwasser gegossen, der dreifach durchbohrte Gummistopfen mit allen Rohren und Verbindungen aufgesetzt und in starkem Strome Ammoniak eingeleitet, bis die Luft von Ammoniak verdrängt ist. Jetzt wird der Ammoniakstrom so eingestellt, wie er im Laufe des Versuches bleiben soll, also auf ungefähr 50 l in der Stunde. Dann wird der Stopfen abgenommen, und der Kolben rasch durch ein Uhrglas verschlossen. Die Gasleitung wird schwach geöffnet, und das am Ende des T-Stückes austretende Leuchtgas entzündet. Jetzt wird der Sauerstoffstrom so angestellt, daß am Ende des inneren zugespitzten Rohres die im Leuchtgas brennende Sauerstoffflamme erscheint. (Es strömen dann ungefähr 10 l Sauerstoff in der Stunde aus. Diese Einstellung ist aber durchaus nicht kritisch. Etwas mehr oder weniger Leuchtgas oder Sauerstoff schaden gar nicht.) Jetzt wird das Uhrglas von der Mündung des Kolbens abgehoben und rasch der Stopfen mit der brennenden Sauerstoffleuchtgasflamme aufgesetzt. Die Flamme befindet sich ungefähr in der Mitte des Kolbens. Nachdem sie sich beruhigt hat, wird das Leuchtgas abgestellt, und an Stelle der bläulichen Sauerstoffleuchtgasflamme erscheint jetzt die Ammoniaksauerstoffflamme in fahlgelbem Licht. Indem man das innere Rohr, an dessen Spitze also jetzt die ca. 2 cm lange Stichflamme brennt, in dem abschließenden Gummischlauch verschiebt, richtet man die Flamme so gegen die Oberfläche des am Boden befindlichen Ammoniakwassers, daß sie sich darauf zu einer ungefähr 5 mm breiten Scheibe ausbreitet. Bei längerem Brennen der Flamme muß sie von Zeit zu Zeit etwas höher gestellt werden, damit sie nicht von dem infolge der Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wassers steigenden Flüssigkeitsspiegel erdrückt wird. — Schon nach etwa 10 Minuten kann man in dem Ammoniakwasser nach dem Ansäuern das gebildete Hydrazin mit Benzaldehydwasser nachweisen. Läßt man den Versuch etwas länger gehen, so ist es leicht, das Hydrazin durch Titration mit Jod zu bestimmen und als Benzalazin zu isolieren. Indieser Weise wurden folgende Versuche gemacht:

1. Sauerstoffstrom 12 l/St.  
Ammoniakstrom 50 l/St. Versuchszeit 1 Stunde.  
Ammoniakwasser, mit Essigsäure neutralisiert, verbrauchte 4,5 ccm  $n_{10}$  J.  
Gebildet 3,6 mg  $\text{N}_2\text{H}_4$ , entsprechend 0,01% der möglichen Menge, berechnet auf verbrauchten Sauerstoff.
2. Sauerstoffstrom 10 l/St.  
Ammoniakstrom 50 l/St. Versuchszeit 8 Stunden.  
Erhalten 250 ccm Ammoniakwasser, davon 50 ccm mit Essigsäure neutralisiert, verbraucht  $n_{10}$  J. 29,0 ccm.  
Gebildet 0,116 g  $\text{N}_2\text{H}_4$ , entsprechend 0,05% der möglichen Menge. 200 ccm wurden im Wasserbad eingedampft, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Benzaldehydwasser versetzt.  
Erhalten 0,5 g Benzalazin, Schmp. 93°.

<sup>a</sup>) Ztschr. physikal. chem. Unterr. 26, 169 [1913].

<sup>b</sup>) Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 78.

## 3. Sauerstoffstrom 8 l/St.

Ammoniakstrom 70 l/St. Versuchszeit 7 Stunden.

Erhalten 220 ccm Ammoniakwasser, davon 25 ccm mit Essigsäure neutralisiert, verbraucht  $n/10$  J. 10,8 ccm. Gebildet 0,076 g  $N_2H_4$ , entsprechend 0,05% der möglichen Menge.

In Anbetracht dessen, daß von dem primär gebildeten Imid nur ein ganz geringer Teil in Hydrazin übergehen wird, und daß man von diesem nur wieder einen ganz geringen Teil wird isolieren können, dürfen wir die gefundenen Hydrazinmengen von bis 0,05% der Theorie als so beträchtlich ansehen, daß sie zu dem Schluß berechtigen, es gehe das ganze Ammoniak primär in Imid über. Und nun dürfen wir auch in dem massenhaften Auftreten von Wasserstoff (40% s. o.) und Stickstoff ein Indizium für das vorherige Vorhandensein von Imid, dessen Zerfallsprodukte sie ja sind, sehen.

Ich kann also das von mir angenommene Zwischenprodukt der Ammoniakverbrennung, das Imid, durch 2 für diesen Körper charakteristische Reaktionen nachweisen. Die Theorie von Andrusow und Bodenstein dagegen beruht auf der falschen Voraussetzung, daß bei der Ammoniakverbrennung kein Hydrazin entstehe, sie kann die Bildung dieses Körpers nicht auf

plausible Wege erklären und sie ist gezwungen, um den übrigen Tatsachen gerecht zu werden, dem von ihr angenommenen Zwischenprodukt, dem Nitroxyl, die einzige von ihm bekannte Eigenschaft abzusprechen und ihm dafür eine Reihe von anderen Eigenschaften zuzuschreiben, von denen keine durch irgendwelche chemischen Erfahrungen belegt wird. Sie hat dafür den Vorteil, die Bildung eines hypothetischen Zwischenprodukts in einer einfachen hypothetischen Gleichung ausdrücken zu können.

Ein Vergleich dieser Gründe für und wider spricht wohl eindeutig für das von mir angenommene Imid als Zwischenprodukt der Ammoniakverbrennung. Wie allerdings aus dem  $NH_3$  das  $NH$  entsteht, ob vielleicht atomarer Sauerstoff eine Rolle spielt:  $NH_3 + O = NH + H_2O$ , ob vielleicht ein Körper oder ein Reaktionsknäuel  $NH_3O_2$  sich bildet, der mit einem zweiten Molekül Ammoniak in 2 Moleküle Imid übergeht, wie weiter aus dem Imid oder dem atomaren Stickstoff Stickoxyd wird, oder ob direkt höhere Stickstoffoxyde sich bilden, das sind Fragen, für die zurzeit keinerlei experimentelle chemische Unterlagen vorliegen, über die zu streiten daher zwecklos wäre.

[A. 106.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

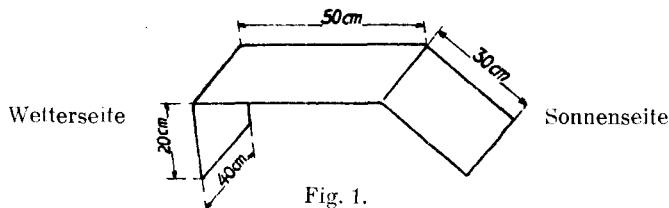
## Prüfung von Nitrocelluloselacken.

Von E. v. MÜHLEDAHL und H. SCHULZ.  
Laboratorium der Fa. Wolff & Co., Walsrode.

(Eingeg. 3. März 1927.)

Zu den vielen Neuerungen, welche die letzten Jahre für die chemische Industrie gebracht haben, gehört ohne Zweifel der Umschwung auf dem Gebiete der Lackherstellung. Von den Vereinigten Staaten ausgehend, haben die Nitrocelluloselacke auch bei uns neuerdings festen Fuß gefaßt. Auf einigen Anwendungsgebieten, speziell dem der Autolacke, scheinen sie die alten Öl- und Kopallacke vollständig verdrängen zu wollen, besonders seit es gelungen ist, auch in Deutschland die dazu benötigten niedrig-viscosen Collodiumwollen in entsprechender Güte und Menge herzustellen.

Naturgemäß kann die Nitrocelluloselackindustrie sich hierbei nicht auf so alte Erfahrungen stützen, wie



sie die Öllackfabrikation besitzt, die z. T. über jahrzehntealte, gutbewährte Rezepte verfügen kann. Außerdem bringt fast jeder Tag Neuerungen an Lösungs- und Weichmachungsmitteln. Eine rein empirische Beherrschung des Stoffes ist nicht mehr möglich, sondern nur mit Hilfe physikalischer und chemischer Methoden gelingt es, das ganze Gebiet einigermaßen zu übersehen. Wer sich nur auf Beobachtungen stützen wollte, wie sich die Anstriche bei den Beanspruchungen in der Praxis verhalten, stände vor einer unübersehbaren Fülle von oft jahrelangen Versuchen, die einfach nicht zu bewältigen wäre. Es ist daher besonders in letzter Zeit das Bestreben des Lackchemikers gewesen, Prüfungen ausfindig zu machen, welche in möglichst kurzer Zeit Anstriche ebenso beeinflussen, wie es unter natürlichen Verhältnissen in sehr viel längeren Zeiträumen ge-

schieht. Im folgenden seien einige der im hiesigen Laboratorium bewährten Prüfungsmethoden beschrieben.

I. Am besten entspricht es den natürlichen Verhältnissen, die Anstriche den Witterungseinflüssen auszusetzen. Nach einem Vorschlag des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem, werden allseitig lackierte Bleche von 2 mm Dicke (Figur 1) auf dem

Tabelle 1.

Wetterprüfung.

Beobachtungszeit	Fläche	Öllack	Amerikanischer Nitrocelluloselack	Lack aus AB-Collodiumwolle
Anfangszustand 15. 1. 26	S M W	Schwarz, glänzend	Dunkelgrün, glänzend	Dunkelgrau, glänzend
3 Monate 15. 4. 26	S M W	Wenig glänzend, beginnende Rißbildung	Weniger glänzend, sonst unverändert	Unverändert
6 Monate 15. 7. 26	S M W	Matt, starke Risse	Ganz matt, nicht wischfest, Farbton heller	Kleine weiße Fleckchen, weniger glänzend
9 Monate 15. 10. 26	S M W	Matt, starke Risse, kleine Rostflecken	Ganz matt, nicht wischfest, beginnende Rostbildung	Kleine weiße Fleckchen, wenig glänzend
12 Monate 15. 1. 27	S M W	Matt, starke Risse, Rostflecken	Ganz matt, nicht wischfest, große Rostflecken	Wenig glänzend, kleine weiße Fleckchen, beginnende Rißbildung, noch kein Rost

S = Sonnenseite.

M = Mitte.

W = Wetterseite.