

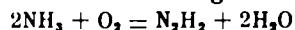
## Über die katalytische Ammoniakoxydation VII.<sup>1)</sup>

Erwiderung auf die Einwände von F. Raschig<sup>2)</sup>.

Von Dr. LEONID ANDRUSSOW, Mannheim.

(Eingeg. 8. November 1927.)

1. In seinem Buch „Schwefel- und Stickstoff-Studien“ (S. 221—224, 32—33) nimmt Raschig für direkte und katalytische Verbrennung von Ammoniak an, daß die Hauptreaktion nach der Gleichung



also unter Bildung von Diimid vor sich gehe; dieses spaltet sich sofort in Stickstoff und Wasserstoff, ein Atom Stickstoff reagiert mit einem Molekül Sauerstoff zu Iosstickstoffdioxyd  $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ , dabei entsteht, wie Raschig betont, kein Stickstoffoxyd; es liegt aber auch nichts im Wege, anzunehmen, daß schon das primär gebildete Imid NH direkt in atomaren Stickstoff und Wasserstoff zerfällt<sup>3)</sup>. Die in Raschigs letzter Arbeit ausführlich besprochene Imidtheorie kann ich in seinen früheren Arbeiten lediglich in dem eben angeführten letzten Satz vertreten finden; in seiner Arbeit in Ztschr. physikal. chem. Unterr. 31, 138 ist von Imid überhaupt keine Rede, sondern nur von Dimid<sup>4)</sup>.

In meinen möglichst kurz gefaßten Arbeiten konnte ich nicht die von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Reaktionsfolgen ausführlich diskutieren und habe nur kurz darauf hingewiesen, daß die Auffassung, Stickoxyd bilde sich über freie Atome, in energetischer Hinsicht schwer annehmbar ist. Auch konnte ich nicht die zahlreichen experimentellen Arbeiten über die katalytische und sonstige Oxydation von Ammoniak und anderen Stickstoffverbindungen in wässrigen Lösungen, wie auch die Verbrennung von Ammoniak ohne Katalysatoren berühren, obgleich diese Arbeiten sicherlich in engem Zusammenhang mit dem Thema meiner Arbeit stehen.

2. Geführt durch die von mir angenommene Hypothese (Abhandlung I und II), es bilde sich als hauptsächliches Zwischenprodukt nach



Nitroxyl, habe ich versucht, am Platin als Katalysator durch eingehende systematische Untersuchungen Klarheit in den verwickelten Prozeß der Ammoniakoxydation zu bringen und ihn möglichst auch mathematisch zu fassen. So wurde von mir u. a. gezeigt, daß man den Übergang vom Ammoniak in Stickoxyd (wie auch umgekehrt von NO in NH<sub>3</sub> bei dem Reduktionsprozeß; s. Abhandlung IV) als Reaktion des gebundenen (im Unterschied zu atomaren oder freien molekularen) Stickstoffs auffassen kann, welche nacheinander in Addition, innerer Umlagerung und Spaltung besteht; es ist nicht notwendig, das Auftreten von freien Atomen oder Radikalen anzunehmen, welches die Überwindung größerer Energiebeträge<sup>5)</sup> erforderlich machen würde.

<sup>1)</sup> L. Andrussov, I. Ztschr. angew. Chem. 39, 321 (1926); II. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 458 (1926); III. Ztschr. angew. Chem. 40, 168 (1927); IV. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 536 (1927); V. ebenda 60, 2005; VI. Ztschr. anorg. allg. Chem. 166, 60 (1927). Vgl. hierzu auch M. Bodenstein: Ztschr. angew. Chem. 40, 174 (1927).

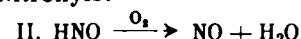
<sup>2)</sup> F. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 40, 1183 (1927); vgl. auch Ztschr. physikal. chem. Unterr. 31, 138 (1918); Schwefel- und Stickstoff-Studien 1924.

<sup>3)</sup> Gleich danach folgt (Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 224): „Der große Unterschied zwischen der Herstellung von Salpetersäure durch Verbrennung von Ammoniak und der durch Verbrennung von Luftstickstoff bestünde darin, daß bei ersterer die Bildung des atomaren Stickstoffs bei viel niedrigerer Temperatur und daher unter Aufwand von viel weniger Energie als bei letzterer erfolgt. Der weitere Verlauf ist dann bei beiden Verfahren derselbe: Verbindung von einem Atom Stickstoff mit einem Molekül Sauerstoff zu Iosstickstoffdioxyd,  $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ . Sie erfolgt aber im ersten Falle, weil bei tieferer Temperatur so gut wie quantitativ; im zweiten Falle dagegen nur mit schlechter Ausbeute.“

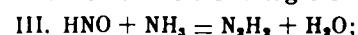
<sup>4)</sup> So erschien mir bis jetzt die von Raschig ausführlich erwähnte Annahme des Auftretens von atomarem Stickstoff bei der Ammoniakoxydation (welche auch von anderen Autoren vorgeschlagen war), sowie auch seine Iosstickstoffdioxyd-Hypothese als eine grundlegende Ansicht von ihm.

<sup>5)</sup> Siehe Abhandlung III, Fußnote 12.

3. Es wurde mit großer Sicherheit festgestellt, daß die Einwirkung eines zweiten Ammoniakmoleküls auf Nitroxyl (oder, allgemein — auf das erste Hauptzwischenprodukt) zu Verlusten an gebundenem Stickstoff führt: Sei es bei niedriger Temperatur<sup>6)</sup>, bei welcher (wie es meine Theorie verlangt) die Weiteroxydation des Nitroxyls:



nicht mit genügend großer Geschwindigkeit fortschreitet, sei es bei nicht ausreichendem Sauerstoffgehalt im Gase. So kommt man zu der dritten Grundgleichung:



Dabei gelangt man über das entstandene Diimid weiter zu freiem molekularem Stickstoff:  $\text{N}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ .

Die von Raschig aufgestellte Gleichung  $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  stellt also den Bruttoverlauf der Reaktion I + III dar und kann nicht für die große, fast quantitative Bildung von Stickoxyd verantwortlich gemacht werden, da (wie oben erwähnt) die Einwirkung zweier Ammoniakmoleküle Verluste an gebundenem Stickstoff zur Folge hat. Raschigs Meinung, daß zurzeit keinerlei chemische Unterlagen vorliegen, die über den Mechanismus der zu Stickoxyden führenden Reaktionen aussagen können, ist zu pessimistisch.

Auch Raschig erwähnt die Möglichkeit, daß das (von mir vorgeschlagene) Reaktionsknäuel  $\text{NH}_3\text{O}_2$ , mit einem zweiten Molekül Ammoniak in zwei Imidradikale übergeht; dies ist doch im Grunde genommen eine mit III sehr ähnliche Reaktion, nur fordert meine Theorie, daß hier ein Molekül mit zwei Atomen Stickstoff (das Diimid) entsteht. Ferner ist für die Reaktion III ein Analogon bekannt: so kombinieren sich die Nitrosoverbindungen mit primären Aminen zu Azoverbindungen, also zu Derivaten des Diimids.

4. Die Ansicht Raschigs, daß Nitroxyl unter allen Umständen vorwiegend Stickoxyd bilden müsse, da dies die einzige seiner bekannten Eigenschaften sei, ist nicht zutreffend, wie ich es in Abhandlung III S. 173 in Erwiderung auf die Einwände Partington<sup>7)</sup> erwähnt habe. Aus HNO allein kann kein  $\text{N}_2\text{O}$  entstehen, dazu muß es mindestens mit noch einem anderen Molekül HNO reagieren, und wenn dies unterbleibt (z. B. durch den Verbrauch des Nitroxyls infolge von Reaktionen mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{NH}_3$ ), so braucht auch kein Stickoxyd aufzutreten. Auch kann das aus zwei Molekülen Nitroxyl gebildete  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , bei hohen Temperaturen, statt Stickoxyd, in stabilen Stickstoff neben Wasserdampf und Sauerstoff zerfallen. Die Bildung von Stickoxyd ist immerhin, besonders bei niedrigen Temperaturen, möglich und ist in keiner von meinen Arbeiten abgelehnt. Es wurde vielmehr von mir betont, daß man durch spezielle Versuche Stickoxyd nachweisen müsse. Andeutungen für das Vorhandensein geringer Mengen Stickoxyd sind auch am Platin vorhanden. An einem oxydischen Kontakt ist es mir unlängst unter gewissen Bedingungen gelungen, sogar bis 11%  $\text{N}_2\text{O}$  nachzuweisen durch Auffangen der Reaktionsgase über gesättigter Calciumchloridlösung, Absorbieren des unzersetzten ge-

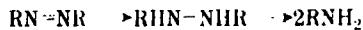
<sup>6)</sup> Am Platin von etwa 400—450° an abwärts: bei weniger wirksamen oder „vergifteten“ Kontaktien erst von höheren Temperaturen an abwärts.

<sup>7)</sup> Nature 117, 590 u. 756 (1926).

bliebenen Ammoniaks und durch daran anschließende Absorption des Stickoxyduls in Alkohol.

5. Wegen des außerordentlich schnellen Verlaufs der Reaktionen am Katalysator (diese vollziehen sich viel schneller als in millionstel Sekunden) konnte der innere Mechanismus der Reaktion II nicht eindeutig festgestellt werden; ich habe daher verschiedene plausible erscheinende Möglichkeiten diskutiert<sup>10</sup>). Eine von diesen wird von Raschig besonders angefochten, nämlich die Annahme, daß an der Katalysatoroberfläche eine Wasserstoffabspaltung vom Nitroxyl stattfinden kann<sup>11</sup>); obgleich diese Annahme sich auf die bekannte Tatsache, daß ein Oxydationskatalysator auch dehydrierend wirken kann, und auf den engen Zusammenhang des Oxydationsprozesses mit dem umgekehrten Vorgang — Hydrierung des Stickoxydes zu Ammoniak — stützt. Hier verläuft der Prozeß in folgenden Stufen:  $\text{NO} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{HNO}$  und weiter über Hydroxylamin wie auch über Diimid zu Ammoniak (siehe Näheres Abb. IV). Ich sehe in dieser umkehrbaren Verknüpfung von Oxydation und Reduktion einen der größten Vorzüge der Nitroxylhypothese.

6. Nun kann das nach Reaktion III gebildete Diimid durch Wasserstoff zu Ammoniak reduziert werden (siehe Abb. IV). In Analogie zu der Reduktion der Azoverbindungen über Hydrazoverbindungen zu Aminen



konnte man erwarten, daß unter bestimmten Bedingungen Hydrazin als Zwischenstufe dieser Ammoniakbildung zu isolieren wäre, wenn auch die weitere Reduktion des Hydrazins zu Ammoniak freiwillig und schnell unter großer Wärmeentwicklung vor sich geht. Es ist jedoch die leichte Zersetbarkeit des Hydrazins in Ammoniak und Stickstoff bekannt, und Gutbier und Neudlinger<sup>12</sup>) haben festgestellt, daß am Platin der Hydrazinzerfall unter quantitativer Bindung des Wasserstoffs zu Ammoniak verläuft.

Raschig ist es gelungen unter bestimmten Bedingungen beim direkten Verbrennen des Ammoniaks mit unzureichenden Sauerstoffmengen und ohne Katalysatoren eine Bildung von geringen Mengen Hydrazin nachzuweisen<sup>13</sup>), und er nimmt offenbar an, daß auch bei der katalytischen Oxydation Hydrazin leicht nachzuweisen sein müsse. Am Platinnetz (bei Gasströmungsgeschwindigkeiten bis 10 cm/Sek.) ist es mir nicht gelungen<sup>14</sup>).

<sup>10</sup> Siehe z. B. Abhandlung III, S. 171, Fußnote 11; Abhandlung VI, S. 61, Fußnote 2.

<sup>11</sup> Auf S. 106—107 seines Buches schreibt Raschig, daß er im Hypochlorit bzw. in unchlorierter Säure ein Oxydationsmittel gefunden hat, das so schnell zugreift, daß dem Nitroxyl die Zeit zum Zusammenschluß nicht mehr überbleibt. „Vor allen Dingen wirft sie (die unchlorierte Säure) sich augenblicklich auf das Nitroxyl, und hat sie erst dessen Wasserstoffatom oxydiert, so bleibt das NO, Stickoxyd, übrig, das nun natürlich dem Einfluß des stets im Überschluß vorhandenen Oxydationsmittels unterliegt und aufoxydiert wird bis zur höchsten beständigen Oxydationsstufe des Stickstoffs, der Salpetersäure.“ Dies steht in direktem Widerspruch zu dem in der letzten Arbeit Raschigs von ihm eingenommenen Standpunkt (vgl. S. 1183).

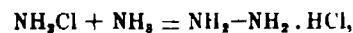
<sup>12</sup> Ztschr. physikal. Chem. 84, 203 [1913].

<sup>13</sup> Dieser Nachweis an sich sollte in meinen Arbeiten nicht bestritten werden; ich wollte in der von Raschig erwähnten Anmerkung, ohne dies der Kürze wegen deutlich genug hervorgehoben zu haben, lediglich die Übertragung der Verhältnisse auf die katalytische Ammoniak-Oxydation, mit der sich der von ihm angegebene Versuch gar nicht beschäftigt, als Vermutung kennzeichnen. Raschig befindet sich im Irrtum, wenn er diese Anmerkung auch Bodenstein (loc. cit.) zuschreibt; in seiner Arbeit wird Raschig gar nicht erwähnt; so daß ich allein die Verantwortung hierfür trage.

<sup>14</sup> Für die Berichtigung Raschigs, daß aus dem Ausbleiben der Hydroxamsäurebildung mit Aldehyden nur auf die Abwesenheit des Oxyhydroxylamins zu schließen ist, bin ich sehr dankbar. Ich muß noch hinzufügen, daß die Prüfung auf Hydroxylamin mit Benzoylchlorid nach Bamberg ebenfalls negativ ausfiel, und daß diese Feststellung beim Zusammenführen meiner Arbeit versentlich unverwähnt blieb; doch geht das Fehlen einer reduzierenden Substanz auch schon aus einer Reihe anderer in der Arbeit angegebenen Befunde hervor.

Bei Verbrennung in hoherhitzen, kurzen Platinkapillaren bei hoher Gasströmungsgeschwindigkeit (über 10 000 cm/Sek.) und Ammoniaküberschub wurde von mir neulich (Abh. V) nach Ausfrieren des unzersetzen Ammoniaks und der Stickoxyde mittels flüssiger Luft Stickstoff und auch Wasserstoff neben unverbrauchtem Sauerstoff gefunden (der Wasserstoff ist zum großen Teil auf Konto der Reaktion III zu setzen). Es ist somit durchaus möglich, daß durch diese oder ähnliche Anordnung wichtige weitere Hinweise auf die möglichen Zwischenstufen oder Nebenreaktionen gefunden werden. Eine solche kann, auch meiner Ansicht nach, die Hydrazinbildung aus  $\text{N}_2\text{H}_4$  sein.

Für die von ihm entdeckte Einwirkung des Chloramins auf Ammoniak unter Bildung von Hydrazin gab Raschig zunächst<sup>15</sup>) das Schema



neuerdings aber



Welche zwingenden Gründe für die hypothetische Annahme einer vorausgehenden Sprengung des Chloraminmoleküls unter Bildung des Radikals NH vorliegen, und ob die sehr verbreitete und plausible Annahme einer Addition (und darauffolgender inneren Umlagerung) überhaupt aufgegeben sein soll, geht aus den Arbeiten Raschigs nicht hervor. Das Kochen oder die Neutralisationswärme können sicherlich nicht die Energie zur Überwindung des großen Energieberges liefern, welche für das Losreißen des Radikals NH (zumal dieses nach Raschig in Stickstoff- und Wasserstoffatome sich spalten kann) aus dem Chloraminmolekül Voraussetzung ist. Bei der also bestehenden Unklarheit in dieser Frage kann daraus, daß geringe Mengen Hydrazin gefunden wurden, kein bindender Rückschluß auf das Auftreten des Radikals Imid als Hauptzwischenprodukt der Ammoniakoxydation gezogen werden. Die Hydrazinbildung kann doch auch über das nach Reaktion III gebildete Diimid verlaufen. Auch das Auftreten von Wasserstoff ist nach meiner Auffassung vielmehr dem Diimid sowie dem Zerfall des Ammoniaks zuzuschreiben.

7. Soweit die Einwände Raschigs. Ich habe die Nitroxylhypothese einer strengen Kritik unterworfen und, soweit ich es übersehe, mit allen bis jetzt bekannten Erfahrungen in Einklang gefunden<sup>16</sup>). Die Einwände Raschigs gegen die Nitroxylhypothese sind keineswegs stichhaltig: 1. Die Auffassung, daß  $\text{HNO}$  vorwiegend (wenn nicht ausschließlich)  $\text{N}_2\text{O}$  bilden muß, darf nicht für alle Fälle gelten und (wie es in der Literatur sehr häufig steht) als etwas Selbstverständliches betrachtet werden; 2. Das Auftreten des Wasserstoffs muß auf den Zerfall des Diimids und des Ammoniaks zurückgeführt werden, sowie 3. die geringe Hydrazinbildung auf Hydrierung des Diimids; 4. die Meinung Raschigs, daß die Nitroxyltheorie auf der Voraussetzung beruht, daß bei der Ammoniakoxydation kein Hydrazin entstehen kann, ist keinesfalls zutreffend.

[A. 2.]

<sup>15</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4587 [1907].

<sup>16</sup> Dagegen kann man mit der Imid-Hypothese z. B. den engen Zusammenhang der Ammoniakoxydation mit der Stickoxyd-Reduktion nicht plausibel machen. Auch für die Theorie der elektrolytischen Ammoniakoxydation kam bisher das Auftreten des Imid-Radikals nicht in Frage. Sofern man den Weg über freie Atome ausschließt, müßte man dem Radikal NH mit ebensoviel oder ebensowenig Recht mit Raschigs eigenen Worten die von ihm bekannten Eigenschaften absprechen und eine Reihe anderer zuschreiben, von denen keine durch irgendwelche chemische Erfahrung bestätigt ist. So müßte man dem Imid seine „charakteristische“ Reaktion, in Stickstoff und Wasserstoff zu zerfallen, absprechen in Fällen, wo man fast quantitative Ausbeute an Stickoxyden bekommt.