

## Zusammenfassung.

Es wurden drei verschiedene Arten Glanzkohlenstoff mit merklich verschiedener Dichte untersucht. Von zwei Proben wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Anwachsen der Dichte geht mit Verstärkung der Graphit-Interferenzen und starker Abnahme der Verbrennungswärme Hand in Hand. Eine Diskussion der Zahlen-Ergebnisse und der Röntgen-Aufnahmen ergibt, daß eine Erklärung der Energie-Differenzen nur aus Oberflächen-Änderung und Oberflächen-Spannung entweder zu der Annahme von sehr großen Oberflächen-Spannungen oder von auffallend kleinen Elementar-Bausteinen zwingt, so daß die Existenz von wirklichem amorphen Kohlenstoff als besonderer Modifikation an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Auch ein G.-K. von der Dichte 2.07 hat noch eine um 195 cal/g größere V.-W. als Graphit, während dem G.-K. mit der Dichte 1.86 die größte, bisher an reinem Kohlenstoff beobachtete V.-W. von 8148 cal/g zukommt.

Braunschweig, 24. Dezember 1926.

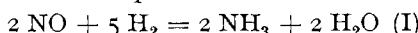
### 93. Leonid Andrussow: Über die katalytische Stickoxyd-Reduktion und Ammoniak-Oxydation (IV.).

(Eingegangen am 5. Januar 1927.)

Als Fortsetzung der Untersuchungen über die Ammoniak-Oxydation<sup>1)</sup> erschien für die weitere Aufklärung dieses Prozesses ein Studium des Gegenvorganges — der Reduktion des Stickoxyds zu Ammoniak — unter denselben Bedingungen wünschenswert. Auch für die Ammoniak-Bildung bei der Zersetzung-Destillation von Steinkohle ist dieser katalytische Prozeß von Bedeutung.

Nach älteren Arbeiten<sup>2)</sup>, die sich auf ruhende Gasgemische oder eine sehr große Berührungszeit mit dem Katalysator beziehen, ergibt sich, daß in Gegenwart von Platin (oder besser Pt-Schwamm) Stickoxyd durch Wasserstoff quantitativ zu Ammoniak reduziert wird und diese Reduktion bei 180—200° (nach manchen Angaben schon bei Zimmer-Temperatur) bis zu explosionsartiger Heftigkeit steigen kann.

In der Arbeit von Duparc, Wenger und Urfer<sup>3)</sup> sind Versuche mit strömenden Gasgemischen an in Asbest fein verteiltem Rhodiumschwarz (Asbest mit 5—0.2% Rh) beschrieben; diese führten zu dem Ergebnis, daß die Stickoxyd-Reduktion fast quantitativ nach der Bruttoformel:



verläuft und weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. Jedoch fängt die Reaktion erst bei 320° an (bei 5% Rh), und diese Zündungs-Temperatur erhöht sich bis auf 400° bei geringerem Rhodium-Gehalt (0.2% Rh). Das Auftreten von Stickstoff bei höheren Temperaturen wurde von diesen Autoren (auch bei 900°!) nicht beobachtet. Dagegen bildet sich nach Sabatier und

<sup>1)</sup> Andrussow, Ztschr. angew. Chem. **39**, 321 [1926]; B. **59**, 458 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **40**, 166 [1927]; von jetzt ab Abhandlung I, II und III genannt.

<sup>2)</sup> Faraday, Pogg. Ann. **33**, 149 [1834]; Kuhlmann, Compt. rend. Acad. Sciences **7**, 1107 [1838]; Cooke, Chem. News **58**, 103 [1888]; Jouve, Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 435 [1899]; Sabatier und Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 1429 [1892], **135**, 278 [1902].

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta **8**, 609 [1925].

Senderens (loc. cit.) bei der Stickoxyd-Reduktion durch Wasserstoff an Nickel und Kupfer neben Ammoniak auch Stickstoff.

In vorliegender Arbeit wurde die Stickoxyd-Reduktion unter denselben Bedingungen und Anordnungen wie bei der Ammoniak-Oxydation (Näheres siehe Abhandlung I) ausgeführt. Das Stickoxyd-Wasserstoff-Gemisch wurde im Gasometer über konz. Kochsalz-Lösung aufbewahrt und durch einen geeichten Strömungsmesser (Sperrflüssigkeit: Paraffinöl) in konstanter Strömungs-Geschwindigkeit durch den Kontakttopf geleitet. Nach einer gewissen Zeit (50—80 Min.), innerhalb welcher am Kontakt (Pt-Drahtnetz) sich konstante Verhältnisse einstellten, wurden die Analysen-Gefäße angeschlossen; in diesen wurde das Ammoniak durch destilliertes Wasser absorbiert, dann aus einer Bombe entnommener Sauerstoff in konstantem Strom zwecks NO-Oxydation zugemischt und die so gebildeten Stickoxyde in einer gemessenen Menge Natronlauge absorbiert und mittels flüssiger Luft ausgefroren. Durch Titration wurde der Säure- oder Alkali-Überschuß ermittelt, danach durch Destillation das Ammoniak bestimmt. Der Stickoxyd-Gehalt ergibt sich aus diesen beiden Bestimmungen durch Summieren bzw. Subtrahieren. Die Stickstoff-Bildung konnte nur als Differenz aus der während der Versuchsdauer (10—20 Min.) angewandten Menge des Stickoxyds und den gefundenen NO + NH<sub>3</sub>-Mengen, zum Teil also als Differenz zweier großer Zahlen, ermittelt werden.

Die Ergebnisse von drei Versuchsreihen mit verschiedenen Stickoxyd-Wasserstoff-Gemischen sind in Fig. 1, Fig. 2 und Tabelle 1 zusammengestellt. Als Kontakt diente ein Platin-Drahtnetz mit 3000 Maschen pro qcm; die Fläche des Kontakts betrug 1.2 qcm. Die Verweilzeiten des Gasgemisches am Kontakt wurden wie in Abhandlung I (siehe S. 324) annähernd berechnet; die Tiefe der Kontaktzone wurde gleich dem Drahtdurchmesser des Kontaktnetzes zu 0.004 cm gesetzt, bei vier zusammengelegten Netzen zu 0.016 cm.

Tabelle 1.

Gasgemisch: 3.4% NO + 96.6% H<sub>2</sub>; Kontakt: Platin-Drahtnetz mit 3000 Maschen pro qcm und Fläche von 1.2 qcm; v<sub>0</sub> = Geschwindigkeit der Gasströmung in cm/sec. (bezogen auf 0°, 760 mm und Trockenheit); Z = Verweilzeit in 10<sup>-3</sup> Sek. T° = Temperatur des Kontaktnetzes; NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub> = gefundene Mengen in Prozent des angewandten NO.

| Nr.                         | T°  | Gefunden in %   |      |                | $v_0 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ | Z 10 <sup>-3</sup> Sek. | Nr. | T°  | Gefunden in %   |      |                | $v_0 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$         | Z 10 <sup>-3</sup> Sek. |  |
|-----------------------------|-----|-----------------|------|----------------|------------------------------------|-------------------------|-----|-----|-----------------|------|----------------|--|-------------------------|--|
|                             |     | NH <sub>3</sub> | NO   | N <sub>2</sub> |                                    |                         |     |     | NH <sub>3</sub> | NO   | N <sub>2</sub> |  |                         |  |
| A. Ein Platin-Kontakt Netz. |     |                 |      |                |                                    |                         |     |     |                 |      |                | B. 4 zusammengelegte Platin-Kontakt netze. |                         |  |
| 1                           | 510 | 10.2            | 88.4 | 1.4            | 2.30                               | 0.55                    | 6   | 316 | 34.8            | 64.8 | 0.4            | 1.85                                       | 3.64                    |  |
| 2                           | 871 | 9.7             | 51.6 | 38.7           | 2.30                               | 0.38                    | 7   | 370 | 75.9            | 23.7 | 0.4            | 1.85                                       | 3.34                    |  |
| 3                           | 545 | 7.8             | 91.4 | 0.8            | 4.62                               | 0.26                    | 8   | 434 | 81.7            | 17.5 | 0.7            | 1.85                                       | 3.03                    |  |
| 4                           | 740 | 12.6            | 69.3 | 18.1           | 4.62                               | 0.21                    | 9   | 492 | 84.2            | 15.4 | 0.4            | 1.85                                       | 2.80                    |  |
| 5                           | 864 | 10.7            | 58.4 | 30.9           | 4.62                               | 0.19                    | 10  | 581 | 91.2            | 8.6  | 0.2            | 1.85                                       | 2.51                    |  |
|                             |     |                 |      |                |                                    |                         | 11  | 690 | 88.3            | 8.6  | 3.1            | 1.85                                       | 2.23                    |  |
|                             |     |                 |      |                |                                    |                         | 12  | 810 | 71.6            | 8.1  | 20.3           | 1.85                                       | 2.00                    |  |
|                             |     |                 |      |                |                                    |                         | 13  | 830 | 51.2            | 7.8  | 31.0           | 1.85                                       | 1.95                    |  |

Im Vergleich mit der schnell verlaufenden Ammoniak-Oxydation, bei welcher auch bei einer Berührungszeit von nur 1/millionst Sekunde vom gesamten Ammoniak nur noch Spuren zurückbleiben, ist die Einwirkung des molekularen Wasserstoffs auf Stickoxyd am Platin-Drahtnetz auch bei über 1000-mal größeren Berührungszeiten recht träge. Wie es die in Fig. 1 aufgezeichneten Versuche veranschaulichen, durchströmt auch bei der hohen Temperatur von 850° (v<sub>0</sub> = 1.2 cm/sec.; Verweilzeiten am Kontakt von 10<sup>-3</sup> Sek. und großem Wasserstoff-Überschuß) die Hälfte des Stickoxyds un-

zersetzt den Kontakt<sup>4)</sup>), bei größeren Strömungs-Geschwindigkeiten war der Umsatz noch geringer. Mit der Vergrößerung der Kontaktzeit bis auf  $6.-3 \cdot 10^{-3}$  Sek., welche in Fig. 2 und Tab. I, 13 angegebenen Versuchen durch Anwendung von vier zusammengelegten Platin-Drahtnetzen erreicht wurde, konnten bis 90 % Stickoxyd reduziert werden.

Gasgemisch: 8.4 % NO + 91.6 % H<sub>2</sub>.

Kontaktzeit: 1.2—0.7  $\cdot 10^{-3}$  Sek.

$$v_0 = 1.2 \text{ cm/sec.}$$

Gasgemisch: 16.7 % NO + 83.3 % H<sub>2</sub>.

Kontaktzeit: 6.2—3.1  $\cdot 10^{-3}$  Sek.

$$v_0 = 1.1 \text{ cm/sec.}$$

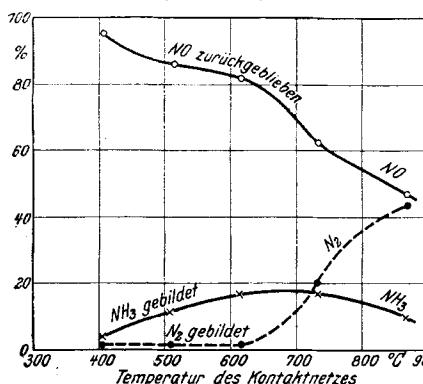


Fig. 1. NO-Reduktion an einem  
Platin-Drahtnetz.

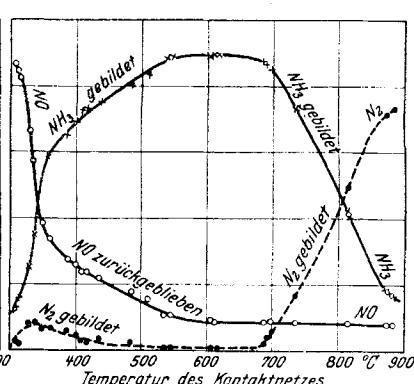


Fig. 2. NO-Reduktion an  
4 zusammengelegten Platin-Drahtnetzen.

Von etwa 600—650° tritt eine beträchtliche Stickstoff-Bildung<sup>5)</sup> auf, welche mit der Temperatur schnell steigt und zum großen Teil auf den thermischen Zerfall des gebildeten Ammoniaks zurückzuführen ist: die in Abhandlung I an demselben Kontakt studierte Dissoziation des reinen Ammoniaks zeigt einen weitgehend analogen<sup>6)</sup> Verlauf (vergl. insbesondere die Kurven und Isothermen in Abhandlung I, Fig. 4 u. 6).

Es ist jedoch zu bemerken, daß sich während des Reduktionsprozesses die Beschaffenheit des Platin-Kontaktes verändert; dies läßt sich leicht feststellen, wenn man sofort nach einem Dauerversuch an diesem Kontakt die Zersetzungsgeschwindigkeit des reinen Ammoniaks mißt (siehe Abhandlung I). Die von den Reduktionsversuchen stammenden Platinnetze ergaben eine geringe Ammoniak-Dissoziation, die mit der Zeit (bei höheren Temperaturen schneller) sich vergrößerte. Z. B. betrug bei 728° und Verweilzeiten von 0.06 Sek. der Zersetzunggrad zuerst 13.2 %, nach 2 Stdn. 18 %, nach 8 Stdn. 29.8 %. Nachdem eine gewisse Konstanz in der Wirksamkeit des Katalysators erreicht war, näherten sich die Versuchs-Ergebnisse denen der früheren Arbeit (siehe Abhandlung I, Tab. 7, Fig. 4), weshalb sie an dieser Stelle nicht gebracht sind. Hierzu

<sup>4)</sup> Die Versuche mit einem durch elektrolytisches Platinieren mit Platinmohr bedeckten Kontaktneute ergaben nur eine kleine (um 5—15 %) Vergrößerung des Umsatzes; bei hohen Temperaturen fiel die katalytische Wirksamkeit nach einiger Zeit bis zu der des unplatinierter Netzes.

<sup>5)</sup> Die verhältnismäßig geringen „Verluste“ am gebundenen Stickstoff bei tiefen Temperaturen, die anscheinend mit der Temperatur-Abnahme etwas wachsen, sind den Nebenreaktionen, wie auch den Verlusten bei der Kondensation und Destillation, zuzuschreiben.

<sup>6)</sup> Eine quantitative Übereinstimmung beim Vergleich ist wegen der Verschiedenheit der Bedingungen (Wasserstoff-Überschüß, andere Beschaffenheit der Katalysator-Oberfläche usw. bei den exothermen Reduktions-Versuchen) nicht vorhanden.

ist in Parallele zu stellen, daß die Kontaktetze gleich nach den Oxydationsversuchen einen großen, mit der Zeit stark abnehmenden Ammoniak-Zerfall ergaben (siehe Abhandlung I, Tabelle 5—7).

Einige Reduktionsversuche mit durchlochtem Palladiumblech (von 0.04 mm Stärke) erwiesen eine viel größere Wirksamkeit des Palladiums im Vergleich zum Platin. Bei einem Gasgemisch von 17% NO + 83% H<sub>2</sub> und einer Strömungsgeschwindigkeit v<sub>0</sub> = 1.4 cm/sec. begann die Reaktion schon bei 240°, wobei die Kontakt-Temperatur um 130° anstieg und das ganze Stickoxyd bis auf einige Prozente zu Ammoniak reduziert wurde. Der Reduktionsprozeß konnte auch bei 190—200° geleitet werden; bei weiterer Temperatur-Erniedrigung kam der Prozeß zum Stillstand.

Im freien Gasraume, außerhalb der Wirkungssphäre des Katalysators, ist die Einwirkung des Wasserstoffs auf Stickoxyd auch bei hohen Temperaturen sehr träge. So wird nach Messungen von Hinshelwood und Green<sup>7)</sup> bei 826° erst in einigen Minuten die Hälfte des Stickoxyds reduziert; es bildet sich dabei ausschließlich molekularer Stickstoff und kein Ammoniak, und die Reaktion verläuft nach einem Gesetz dritter Ordnung:

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k[NO]^2[H_2].$$

Dieses läßt sich dadurch erklären, daß einer „meßbaren“ Reaktion: 2 NO + H<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine viel schneller verlaufende („unmeßbare“) Reaktion: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = 2 H<sub>2</sub>O folgt<sup>8)</sup>.

Am geeigneten Katalysator sind, abgesehen von einer enormen Erhöhung der Reaktions-Geschwindigkeit, noch andere Reaktions-Möglichkeiten vorhanden. So bildet sich zunächst Nitroxyl nach II oder, falls man an der



Katalysator-Oberfläche Wasserstoffatome annimmt, nach II<sup>1</sup>. Das Nitroxyl<sup>9)</sup> wird weiter über Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert<sup>10)</sup>. Mit dem Auftreten des Ammoniaks werden dem Reduktionsverlauf neue Wege erschlossen.

In Abhandlung III wurde gezeigt, daß auch bei großen Geschwindigkeiten der Gasströmung (z. B. 100 cm/sec. und darüber) ein gewisser Teil der Zwischen- und Endprodukte den zum Kontakt kommenden Primärgasen

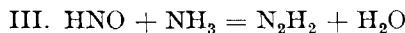
<sup>7)</sup> Hinshelwood und Green, Journ. chem. Soc. London **129**, 730 [1926]; bei 826°, Atmosphärendruck und [NO] = [H<sub>2</sub>] wurde die Hälfte NO in 110 Sek., bei 683° in 2100 Sek. reduziert.

<sup>8)</sup> Hinshelwood und Green nehmen auch als möglich an: 2 NO + H<sub>2</sub> = N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O und danach „unmeßbar schnell“: N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> = N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; jedoch verläuft die Reaktion nach einer Untersuchung von Hinshelwood und Burk, Proc. Roy. Soc. London A **106**, 284 und 292 [1924], im freien Gasraume ebenso träge (also meßbar) wie die erste Reaktion.

<sup>9)</sup> Das NO<sub>2</sub> läßt sich viel leichter als NO zu NH<sub>3</sub> reduzieren, auch liegt hier die Zündungs-Temperatur tiefer. Diese Erfahrung kann vielleicht als Hinweis darauf dienen, daß bei der Nitroxyl-Bildung endotherme Schritte überwunden werden müssen oder daß an der weiteren Reduktion des Nitroxyls H<sub>2</sub>O beteiligt ist. Es ist zu bemerken, daß die für die thermodynamische Deutung des Prozesses so wichtige Bildungswärme des Nitroxyls nicht bekannt ist; für untersalpetrige Säure, H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aq. beträgt die Bildungswärme aus den Elementen + 4.4 cal (Landolt-Börnstein, Tabellen, 1923, S. 1495).

<sup>10)</sup> Jouve (loc. cit.) suchte das Hydroxylamin als Zwischenprodukt nachzuweisen, konnte jedoch am Platinkontakt nur bei niedrigen Temperaturen (110—120°) und unter bestimmten Bedingungen (große Verweilzeiten, 1 Vol. NO + 1.5 Vol. H<sub>2</sub>) eine Ausbeute von 1—2% Hydroxylamin (neben viel NO und NH<sub>3</sub>) erzielen.

entgegendiffundiert, und daß man bei kleineren Strömungs-Geschwindigkeiten (z. B. 5 cm/sec.) mit beträchtlichen Konzentrationen der Reaktionsprodukte (z. B. H<sub>2</sub>O) unmittelbar vor dem Kontakt rechnen muß. Dies ist auch bei dem im Stickoxyd-Reduktionsprozeß gebildeten Ammoniak der Fall, und somit kann die Reaktion:



in größerem Umfange stattfinden, wobei das entstandene (hypothetische) Diimid danach schnell mit dem Wasserstoff-Überschuß Ammoniak liefert. Die leichte Reduzierbarkeit von Derivaten des Diimids (der Azoverbindungen) zu Hydrazoverbindungen und Aminen, wie auch die leichte und quantitative Hydrierung des Hydrazins<sup>11)</sup> zu Ammoniak berechtigt zu obiger Auffassung.

Bei der Ammoniak-Oxydation führt das Zusammentreffen des Nitroxyls mit Ammoniak nach der Reaktion III zu einem Verlust an gebundenem Stickstoff, da das Diimid beim Sauerstoff-Überschuß zu molekularem Stickstoff verbrennt. Um gute Stickoxyd-Ausbeuten zu erzielen, muß hier durch große Geschwindigkeit der Gasströmung die Rückdiffusion unterdrückt werden und die Konzentration des Ammoniaks und des Nitroxyls in der Kontaktzone möglichst scharf abfallen. Dagegen kann die Stickoxyd-Reduktion auch bei geringster Geschwindigkeit der Gasströmung (und bei Versuchen in ruhenden Gasen) ohne große Verluste an gebundenem Stickstoff nach Reaktion III stattfinden; von 650° an kommt jedoch hier infolge des thermischen Zerfalls, insbesondere des Ammoniaks (siehe Abhandlung I) und der Zwischenprodukte, die Bildung des molekularen Stickstoffs hinzu.

Aus den Oxydationsversuchen geht ein enormes Oxydations- und Dehydrierungs-Vermögen des Platin hervor; dagegen verläuft die Reduktion und Hydrierung am (glatten) Platin mit viel geringerer Geschwindigkeit<sup>12)</sup>. Das Palladium ist in beiden Richtungen von großer Wirksamkeit, und es ist von Interesse, einen Vergleich der Ammoniak-Oxydation<sup>13)</sup> mit der Stickoxyd-Reduktion durch systematische Versuche an diesem Katalysator vorzunehmen.

<sup>11)</sup> Auch die katalytische Zersetzung des Hydrazins am Platin kann nach Gutbier und Neundlinger, *Ztschr. physikal. Chem.* **84**, 203 [1913], glatt nach der Bruttogleichung:  $3 \text{N}_2\text{H}_4 = 4 \text{NH}_3 + \text{N}_2$ , also unter quantitativer Bindung des Wasserstoffs, verlaufen.

<sup>12)</sup> Deshalb konnten die Reduktionsversuche nicht wie bei der Ammoniak-Oxydation auf das Gebiet der großen Geschwindigkeiten der Gasströmung, der hohen Temperaturen und der kurzen Verweilzeiten ausgedehnt werden.

<sup>13)</sup> Nach Decarrière, *Bull. Soc. chim. France* [4] **35**, 48 [1924], ist das Palladium bei der Ammoniak-Oxydation ebenso wirksam wie Platin.