

7. Rote Nickelbase (XIV).

0.1453 g Sbst.: 0.1468 g NiD_2H_2 . — 0.1533 g Sbst.: 0.1537 g NiD_2H_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$. Ber. Ni 18.52. Gef. Ni 20.53, 20.37.

HCl-Aufnahme der Nickelbase: 0.1533 g Sbst. nehmen 0.0356 g HCl auf.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$. Ber. HCl-Aufnahme 23.02. Gef. HCl-Aufnahme 23.22.

Wegen experimenteller Einzelheiten siehe die Dissertation von Karl Friedrich, Berlin 1929. Dort sind auch einige hier nicht angegebene Versuche über basische Verbindungen des Kupfers und Kobalts beschrieben.

Zum Schluß sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bestens gedankt, die uns die Mittel für diese Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

473. K. A. Hofmann und Joachim Korpiun: Über die Bildung von Hydrazin beim oxydativen Abbau von Ammoniak und beim Aufbau in der Flamme.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1929.)

K. A. Hofmann¹⁾ und Mitarbeiter haben gefunden, daß Ammoniak-Luft-Gemische an alkalischen, durch Schwermetalloxyde aktivierten Oberflächen bei Temperaturen von etwa 360° glatt Salpeter liefern ohne Verlust an gebundenem Stickstoff, wenn dafür Sorge getragen wird, daß das Gas nur in nächster Berührung mit den alkalischen Stoffen auf die reaktionsfähigen Temperaturen von 300—380° kommen kann, und dadurch der nachteilige Abbau von Ammoniak zu Stickstoff verhindert wird. Im Reaktionsverlauf werden zwei Stufen unterschieden:

1. Unterstützt durch die Aktivatoren, die im Kalk oder Natronkalk zu 0.2—1.0% feinstens verteilt sind, wird Ammoniak teilweise dehydriert: $\text{H}_2\text{NH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2\text{HN}\dots + 2\text{H}_2\text{O}$.

2) Wird das durch die alkalischen Mittel zunächst gehaltene Imid durch den molekularen Sauerstoff schnellstens und mit großer Energie oxydiert: $\text{HN}\dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2\text{Na} \rightarrow \text{NO}_3\text{Na}$.

Als beste Stütze für die Annahme von Imid $\text{HN}\dots$ als Zwischenprodukt konnte der Nachweis erbracht werden, daß bei Mischungs-Verhältnissen von 1 Mol. NH_3 -Gas mit 1—10 Vol. Luft in dem Endgas bis über 3% freier Wasserstoff auftreten, und zwar bei Temperaturen unter 320°, wo die thermische Spaltung von Ammoniak sich noch als verschwindend klein erwies. Nach allem, was man über das Imid²⁾ $\text{HN}\dots$ weiß, zerfällt dieses sehr schnell in Stickstoff und Wasserstoff, und dessen Auftreten kann hier als Hinweis auf diese Zwischenstufe dienen. Ist reichlich Sauerstoff vorhanden, so überholt die Oxydation bei 300—380° in Gegenwart alkalischer Stoffe gemäß 2.) den Zerfall des Imids, und es tritt kein Wasserstoff auf.

Wir können nun zur Bestätigung dieser Auffassung neues Material beibringen, das wohl auch sonst brauchbar und beachtenswert erscheint.

¹⁾ B. 60, 1190 [1927], 59, 204 [1926] und 62, 2509 [1929].

²⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Verlag Chemie (1924), S. 222.

Zunächst haben wir festgestellt, daß die der Ammoniak-Oxydation an alkalischen Mitteln förderlichen Aktivatoren unter denselben Bedingungen auch die Oxydation von molekularem Wasserstoff durch Luft katalysieren, und zwar ist die Reihenfolge der Wirksamkeit für beide Reaktionen dieselbe: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn}$, wenn diese Metalle, zu 0.5% als Oxyde im gelöschten Kalk oder Natronkalk verteilt, bei $350-360^\circ$ einem 5% Wasserstoff enthaltenden Luftstrom dargeboten werden. Damit ist die Rolle der Aktivatoren als dehydrierende Katalysatoren gemäß Vorgang 1.) (s. o.) bestätigt.

Für die zeitweise Existenz von Imid spricht entschiedener als der oben erwähnte Nachweis von Wasserstoff das Auftreten von Hydrazin neben Wasserstoff in den Abgasen, wenn Ammoniak-Stickstoff-Gemische über Nickel-Drahtnetze oder mit Nickel bzw. Kupfer aktivierten Kalk bei 340 bis 355° (also bei Temperaturen, wo der thermische Zerfall von Ammoniak zu vernachlässigen ist) streichen. Das Hydrazin entsteht aus dem Imid nach J. Thiele bzw. F. Raschig (loc. cit.) gemäß $4 \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2$ bzw. $2 \text{NH} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4$, am wahrscheinlichsten³⁾ aber nach $\text{NH}_3 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H}_4$. Um nachträglichen Zerfall oder Oxydation des Hydrazins zu verhindern, muß die Strömungs-Geschwindigkeit des Gases groß sein, und es müssen die Produkte schnell abgekühlt werden.

Der Nachweis, daß die Ammoniak-Oxydation ohne Flamme bei mittleren Temperaturen über das Imid als Zwischenstufe verläuft, gelingt z. B., wenn man Ammoniakgas mit wenigen Prozenten Sauerstoff durch einen scheibenförmigen Kontakt aus feinstem Kupfer-Drahtnetz unter 5–7 mm Quecksilberdruck bei $340-400^\circ$ bläst. Hier stehen im austretenden Gas die Zerfallsprodukte des nur beginnend oxydierten Ammoniaks sehr nahe im konstanten Verhältnis von 1 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. Stickstoff, was nur möglich ist, wenn die erste Stufe der Ammoniak-Oxydation gemäß 1.): $\text{H}\text{N}\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{N}\text{H} = 2 \text{HN} \dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ verläuft, und das Imid, wie bekannt, nach $2 \text{HN} = \text{N}_2 + \text{H}_2$ weiter zerfällt.

In genau derselben Weise verläuft auch die Ammoniak-Verbrennung mit Flamme ohne Kontakt im ersten Stadium, wenigstens solange Ammoniak im Überschuß über den Sauerstoff bleibt, wie besondere Versuche ergaben. Hier brannte der aus einem spitzen Quarzrohr austretende Sauerstoff in überschüssigem Ammoniakgas unter schnellster Kühlung der Abgase, und hier blieb das Verhältnis von $\text{H}_2 : \text{N}_2$ aus dem oxydierten Ammoniak unabhängig von der Menge des verbrannten Ammoniaks fast genau bei 1 : 1 konstant, solange mindestens 2 Vol. Ammoniak auf 1 Vol. Sauerstoff trafen. Auch bei großem Ammoniak-Überschuß wird das Verhältnis $\text{H}_2 : \text{N}_2$ nicht geändert, woraus bestimmt folgt, daß Wasserstoff und Stickstoff hier nicht aus dem thermischen Zerfall des Ammoniaks stammen, denn dieser müßte nach: $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ 3-mal mehr Wasserstoff als Stickstoff geben. Diese Produkte können wegen des konstanten Volumen-Verhältnisses von 1 : 1 nur aus dem Zerfall von primär gebildetem Imid stammen: $2 \text{HN} = \text{N}_2 + \text{H}_2$.

Die vollständige Verbrennung von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oder gar die weitere Oxydation zu Stickoxyd bleiben hier infolge des Sauerstoff-Mangels aus.

³⁾ Bredig, Ztschr. physikal. Chem. **139**, 211 [1928].

Die Hydrazin-Ausbeute ist bei der Verbrennung von Sauerstoff in überschüssigem Ammoniak sehr von der Intensität der Kühlung der Flamme abhängig. So konnte durch Verringerung der lichten Weite des gekühlten Brenner-Rohres von 7 auf 1.5 mm die Hydrazin-Ausbeute auf das 4-fache gesteigert werden.

In diesem Zusammenhange haben wir die von K. A. Hofmann und Erich Will⁴⁾ beschriebene Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff in einer Luft (innen)-Wasserstoff (außen)-Flamme näher untersucht und gefunden, daß man die Ausbeute an Ammoniak ohne Katalysatoren erheblich steigern und auch sicher bestimmbar Mengen von Hydrazin erhalten kann, wenn man die Flamme (mit überschüssigem Wasserstoff gegen Sauerstoff mit Stickstoff gemischt) in eine Fläche ausbreitet, so daß die durchtretenden Produkte schnellstens gekühlt werden können. Dabei wächst die Ausbeute an Ammoniak mit der Temperatur der Flamme, weil die Stickstoff- bzw. Wasserstoff-Moleküle thermisch dissoziiert bzw. aktiviert werden müssen, um zunächst das Imid zu bilden, dessen Existenz in der Flamme neuerdings auf optischem Wege bewiesen, oder doch sehr wahrscheinlich gemacht, worden ist. Denn Lewis⁵⁾ stellte fest, daß eine Ultraviolett-Bande bei 3360 Å immer dann auftritt, wenn Wasserstoff und Stickstoff in einer Flamme zusammenkommen, und Hulthén und Nakamura⁶⁾ konnten auf Grund der Struktur diese Bande der Verbindung NH zuordnen. Aus diesem Imid entsteht das Ammoniak nach $\text{NH} + \text{H}_2 = \text{NH}_3$ ganz analog, wie nach K. A. und Ulrich Hofmann⁷⁾ aus erwärmtem Natriumazid und schwach feuchtem Wasserstoff Ammoniak entsteht gemäß: $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{NaN} \dots + \text{N}_2$, bzw. hydrolytisch $\rightarrow \text{NaOH} + \text{HN} \dots + \text{N}_2$ und $\text{NaN} \dots + \text{H}_2 \rightarrow \text{NaNH}_2$ (daraus durch Hydrolyse NH_3), bzw. $\text{HN} \dots + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$.

Das Verhältnis, in dem Ammoniak und Hydrazin bei obiger Flamme auftreten, ist sehr stark von dem Zustand der Innenwand des Rohres a (s. II.) abhängig, weshalb wir annehmen, daß hier das Hydrazin, wie vorher bei der Aufspaltung des Ammoniaks, aus dem Ammoniak entsteht, zumal da eine primäre Bildung des thermisch leicht spaltbaren Hydrazins aus Stickstoff und Wasserstoff wohl ausgeschlossen ist. Möglicherweise findet aber auch hier die Reaktion $2\text{NH} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4$ neben der kinetisch einfacheren und deshalb bevorzugten Ammoniak-Bildung $\text{NH} + \text{H}_2 = \text{NH}_3$ statt.

Auch die von Bredig, König und Wagner⁸⁾ beobachtete Bildung von Hydrazin aus Ammoniak im Hochspannungs-Lichtbogen, sowie die Resultate Tominagas⁹⁾ mit der ammoniak-bildenden Knallgas-Flamme lassen auf das Imid als Zwischenprodukt schließen. Weiterhin sprechen für unsere Annahme, daß beim oxydativen Abbau des Ammoniaks in der Ammoniak-Sauerstoff-Flamme das Imid als Zwischenstufe auftritt, auch die spektralanalytischen Befunde von Barratt¹⁰⁾ und Rimmer¹¹⁾.

Betrachtet man den Vorgang der technischen Ammoniak-Luft-Verbrennung am rotglühenden Platin-Kontakt im Sinne der Auffassung von

⁴⁾ B. 55, 3232 [1922].

⁵⁾ Astrophys. Journ. 40, 154 [1914].

⁶⁾ Nature 119, 235 [1927].

⁷⁾ B. 59, 2574 [1926].

⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 139, 211 [1928].

⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. 30, 530 [1924].

¹⁰⁾ Proc. Roy. Soc. London A 98, 40 [1920].

¹¹⁾ Ibidem 103, 696 [1923].

Raschig gemäß: $2 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HN}\dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HN}\dots + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_2$, bzw. die daraus hervorgehenden Stickoxyde, so tritt er in Parallele zu unserem Verfahren, das gleichfalls über die Imidgruppe führt gemäß: $\text{HN}\dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder gemäß: $\text{NaN}\dots + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaNO}_2$. Aber hier liegt die günstigste Temperatur von 350° etwa um 300° tiefer als dort, und der molekulare Sauerstoff ist noch zu träge, um mit voller Geschwindigkeit die freie Imidgruppe oxydieren zu können. Diese würde überwiegend in Stickstoff und Wasserstoff (direkt oder über das Hydrazin hinweg) zerfallen, wenn sie ungeschützt bliebe. Diese zu sichern, ist der Zweck des alkalischen Kontaktes, indem die labile Imidgruppe wenigstens so weit stabilisiert wird (vielleicht unter z. B. $\text{NaN}\dots$ -Bildung), daß der molekulare Sauerstoff Zeit gewinnt, um oxydierend einzugreifen. Bei der Ammoniak-Verbrennung am rotglühenden Platin- oder ähnlichen Kontakten ist der Sauerstoff thermisch oder katalytisch (durch das Metall) genügend aktiviert, um die Imidgruppe so schnell zu oxydieren, daß nur wenige Prozente nutzlos zerfallen.

Beschreibung der Versuche.

A. Katalyse der Ammoniak-Verbrennung an alkalischen Oberflächen und der Wasserstoff-Sauerstoff-Vereinigung an verschiedenen Kontakten.

Die Schwermetalloxyde wurden mit Natronkalk oder auch nur mit gelöschtem Kalk im Verhältnis 1:200 gut gemischt und bei einer Temperatur von 350 – 360° einem Ammoniak-Luft-Strom mit ca. 2.2 bis 2.8 Vol.-Proz. Ammoniak ausgesetzt. Nach einer Versuchsdauer von 2 Stdn. bestimmte man das in der Reaktionsmasse entstandene Nitrat. Das gefundene Nitrat, auf NH_3 berechnet, gibt in Prozenten des durchgeleiteten NH_3 den Grad der Oxydation an. Die Versuchs-Apparatur stimmt in den wesentlichen Teilen mit der bereits für ähnliche Zwecke beschriebenen¹²⁾ überein.

Die Versuche über die Katalyse der Wasserstoff-Sauerstoff-Vereinigung an den Kontakten für die Salpeter-Bildung wurden in der gleichen Apparatur in analoger Weise durchgeführt. Das zugeführte Gas bestand aus 5% Wasserstoff und 95% Luft. $T = 350$ – 360° .

Nr.	Kontakt	NH_3 -Oxydation	Nr.	H_2 -Oxydation
1	CuO	81 %	6	96 %
2	Co_3O_4	66 %	7	73 %
3	NiO	64 %	8	45 %
4	Fe_2O_3	56 %	9	7.6 %
5	Mn_3O_4	52 %	10	6.8 %

Man sieht, daß die Wirksamkeit dieser Katalysatoren in beiden Fällen dieselbe Reihenfolge einhält, was unsere Annahme bestätigt, daß diese Zusätze zu unseren alkalischen Kontakten den ersten Teil des Prozesses, nämlich die teilweise Dehydrierung des Ammoniaks gemäß 1.) $\text{H}_2\text{NH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2 \text{HN}\dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ befördern. Proportionalität kann zwischen beiden Reihen nicht erfüllt sein, weil unsere Zahlen für die NH_3 -Oxydation auch den zweiten Teil, nämlich die weitere Oxydation der Imidgruppe zum

¹²⁾ B. 60, 1194 [1927].

Nitrat miteinschließen, die viel schneller verläuft als 1.) und nicht von obigen Zusätzen, sondern nur von den alkalischen Medien, z. B. Natronkalk, beherrscht wird.

B. Bildung von Hydrazin bei der Zersetzung von Ammoniak an oxydischen Katalysatoren.

Leitet man über ein Alkali-Katalysator-Gemisch der unter A.) beschriebenen Art einen schnellen Ammoniak-Stickstoff-Strom, so kann man in dem Wasser der hinter das Reaktionsrohr geschalteten Waschflasche mit ammoniakalisch-ätzalkalischer Silber-Lösung durch Bildung von kolloidalem Silber eine reduzierende Substanz in geringer, aber deutlich nachweisbarer Menge feststellen. Auf Grund der Versuchs-Bedingungen kann diese Substanz nur Hydrazin sein. Durch colorimetrischen Vergleich mit den durch bekannte Hydrazin-Mengen hervorgerufenen Färbungen konnte die Menge der reduzierenden Substanz annähernd bestimmt werden. Die Zusammensetzung der verwendeten Silberlösung gestattete es, noch Hydrazin-Mengen von 0.2 mg im Liter sicher zu erkennen.

Bei der Verwendung von NiO- und CuO-Ätzkalk-Gemischen waren nach 3 Stdn. etwa 0.02 mg N_2H_4 entstanden. Mit einem aufgerollten Nickelnetz von ca. 20:100 mm und 400 Maschen pro qcm, das vorher bei 350° mit Luft-Sauerstoff anoxydiert war, wurden in 3 Stdn. 0.05 mg N_2H_4 erhalten.

Bei der Beurteilung dieser an sich sehr geringen Hydrazin-Ausbeuten ist zu berücksichtigen, daß sich das Hydrazin an der Kontaksubstanz, an der es entsteht, äußerst leicht zersetzt, und daß die Zersetzungs-Geschwindigkeit um ein Vielfaches größer ist als die Bildungs-Geschwindigkeit¹³⁾.

Das Hydrazin entstammt hier, wie bei den eingangs erwähnten Versuchen von F. Raschig, der Imidgruppe, und diese ist aus dem Ammoniak durch die dehydrierende Wirkung obiger metallischer Zusätze hervorgegangen.

C. Auftreten von $H_2:N_2$ im Verhältnis von 1:1 bei der teilweisen Oxydation des Ammoniaks.

Um die Oxydation des aus dem Zerfall des Imids freiwerdenden Wasserstoffs zu verhindern, wurde der Druck im Reaktionsraume auf 5–7 mm Hg herabgesetzt. Der Kontakt bestand hierbei aus einem senkrecht zur Strömungsrichtung gestellten Scheibchen aus Kupferdrahtnetz mit ca. 2000 Maschen pro qcm. Auf diese Weise erreichte man bei einem Ammoniak-Durchsatz von 15 l/std. bei der Versuchs-Temperatur von 350–400° eine Strömungs-Geschwindigkeit von ca. 15 m/Sek. und dem entsprechend eine Verweilzeit von 1.10^{-5} sec. Diese geringe Verweilzeit des Gases am Kontakt und die durch die Herabsetzung des Druckes bewirkte größere freie Weglänge der Moleküle konnten, wie die Versuchsergebnisse zeigen, den entstandenen Wasserstoff weitgehend vor der weiteren Oxydation bewahren.

Das Ammoniak wurde mit dem Sauerstoff gemischt und in einer Capillare K (siehe Figur 1) auf den Druck im Reaktionsraum entspannt. Hinter dem Reaktionsrohr R befand sich ein Absorptionsrohr A mit konz. Schwefelsäure zur Absorption des unverbrauchten Ammoniaks. Das restliche Gas wurde mit der Volmer-Pumpe V_1 abgepumpt und aus dem Vorvakuum-Kolben V_2 mit einer Töpler-Pumpe V_3 zur Analyse in die

¹³⁾ J. O. Elgin und H. S. Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2059 [1929].

Gasbürette B komprimiert. S_1 ist ein Strömungsmesser zur Messung der Ammoniak-Menge, S_2 ein Blasenähler zur Kontrolle des Sauerstoffs. Die Hähne H dienen zur Regulierung der Gasgeschwindigkeit und die Manometer M_1, M_2, M_3 zur Messung des an den betreffenden Stellen herrschenden Drucks.

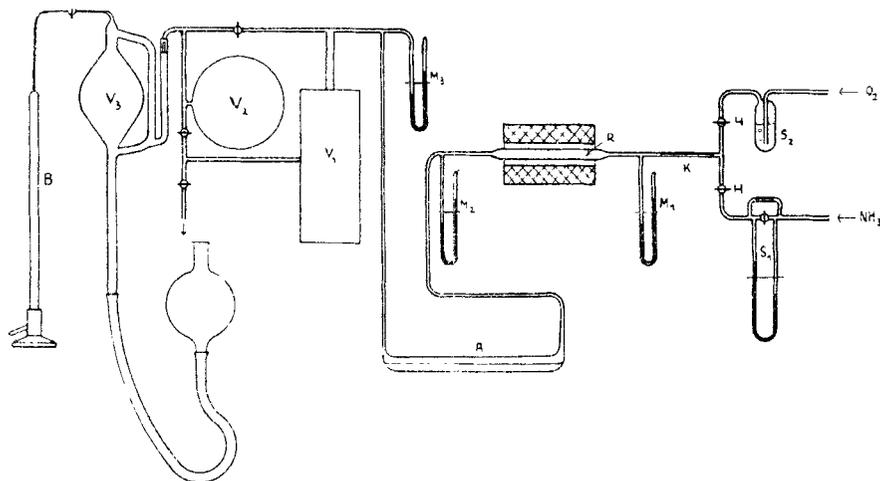


Fig. 1.

Der bei diesen Versuchen gefundene Wasserstoff muß zweifellos aus der Umsetzung des Ammoniaks mit dem Sauerstoff entstanden sein, denn bei der alleinigen Verwendung von Ammoniak konnte in keinem Falle Wasserstoff nachgewiesen werden. Auch müßte der thermische Zerfall von Ammoniak das 3-fache Volumen Wasserstoff gegenüber dem Stickstoff liefern, während bei den folgenden Ergebnissen der Verhältnis 1 : 1 erreicht wird, wie es dem Zerfall von Imid: $2\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ entspricht. Die meist deutlich erhöhte Stickstoffmenge ist einfach daraus zu erklären, daß auch das Imid trotz der starken Verdünnung teilweise oxydiert wird, und zwar infolge der sehr geringen Sauerstoff-Konzentration zu Stickstoff und Wasser.

Versuchs-Ergebnisse:

Druck im Reaktionsraum: 5—7 mm Hg; Ammoniak-Durchsatz: 15 l/std.

Nr.	Temperatur ° C	Sauerstoff cem/std.	$\text{H}_2:\text{N}_2$ im Endgas cem nach 30 Min.
1	340	100	1.2 : 1.8 = 1 : 1.5
2	375	100	1.7 : 1.7 = 1 : 1
3	360	65	0.9 : 1.4 = 1 : 1.5
4	365	100	1.3 : 1.5 = 1 : 1.2
5	368	100	1.3 : 1.9 = 1 : 1.5

D. Bildung von Hydrazin in der Ammoniak-Flamme.

Die Flamme brannte innerhalb eines wasser-gekühlten Bergkrystall-Rohres a (vergl. Figur 2) aus einem zugespitzten Quarzrohre b. Das Rohr a hatte eine lichte Weite von 7 mm, war aber bei c auf 1.5 mm lichter Weite eingengt. Je nach der Stellung des Brenner-Rohres b konnte man die Flamme in der weiten oder in der engen Zone von a brennen lassen und demgemäß die Intensität der Flammen-Kühlung variieren. Zur

Zündung der Flamme wurde der Hahn d geschlossen und Hahn e geöffnet. Der durch a zuströmende Wasserstoff wurde bei f angezündet und die entstandene Flamme durch allmähliche Steigerung der Sauerstoff-Zufuhr zum Zurückschlagen an die Spitze des Brenner-Rohres b gebracht. Der Wasserstoff wurde jetzt durch die gewünschte Menge Ammoniak ersetzt, Hahn d wurde wieder geöffnet und e geschlossen. Das bei der Verbrennung entstandene Wasser sammelte sich in dem gekühlten Kolben g und genügte vollkommen zur Absorption des gebildeten Hydrazins.

Nach Beendigung des Versuchs wurde zur Bestimmung des entstandenen Hydrazins das im Kondenswasser enthaltene Ammoniak im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure entfernt, schwach angesäuert und nach Zusatz von Bicarbonat und Stärke mit $n/100$ -Jod titriert. Die Abgase der Flamme wurden in einer Waschflasche vom Ammoniak befreit und einem Gasometer zugeführt, aus dem die Gasproben zur Analyse entnommen wurden.

Versuchs-Ergebnisse:
Flamme in der 7-mm-Zone

Nr.	Sauerstoff l/std.	Ammoniak l/std.	$2\text{NH}_3/\text{O}_2$	Abgas % H_2	% N_2	Hydrazin mg/std.
1	7.0	61	4.35	50.1	49.9	0.81
2	8.7	41	2.32	46.1	53.9	0.88
3	3.5	61	8.75	49.7	50.3	0.84
4	3.5	41	5.80	47.3	52.7	0.82

Wirkung der Flammen-Kühlung auf die Hydrazin-Ausbeute:

Nr.	Flamme brennt in der	Hydrazin-Ausbeute mg/std.
5	7-mm-Zone	1.9
6	1.5-mm-Zone	7.5

Bei den Versuchen 5 und 6 wurden durch das äußere Rohr 17 l O_2 /std., durch das innere Rohr 42 l Ammoniak gemischt mit 17 l H_2 /std. zugeleitet.

Hier bleibt also das Verhältnis $\text{H}_2:\text{N}_2$ innerhalb engster Grenzen konstant = 1:1, wie es unsere Annahme der primären Imid-Bildung fordert, und zwar auch bei sehr erheblicher Variierung des vorgegebenen Ammoniak-Sauerstoff-Verhältnisses. Auch die Hydrazin-Ausbeute bleibt bei unveränderter Brenner-Stellung konstant; sie sinkt, wenn die Flamme in der weiten Zone brennt, weil dort die Abkühlung nicht so schnell erfolgt wie in der engen Zone mit nächster Kühlung an der kalten Quarzwand. Naturgemäß zerfällt ein um so größerer Teil des aus dem Ammoniak, über das Imid hinweg, entstandenen Hydrazins, je länger dieses den hohen Temperaturen ausgesetzt bleibt.

E. Bildung von Ammoniak und Hydrazin in der Knallgas-Flamme.

Bei den Knallgas-Versuchen wurde die gleiche Apparatur (Fig. 2) verwendet wie bei den Versuchen mit der Ammoniak-Flamme. Der im Überschuß befindliche Wasserstoff wurde durch das innere Rohr, der Sauerstoff, mit Stickstoff gemischt, durch das äußere Rohr zugeleitet. Hierdurch erhielt die Flamme die Gestalt einer senkrecht zur Rohrachse stehenden Scheibe. Die Flammenzone hatte also in der Richtung der Gasströmung nur eine sehr geringe Ausdehnung und gestattete so, die Reaktionsprodukte sehr schnell abzukühlen.

Versuchs-Ergebnisse: 7-mm-Zone

Nr.	Stickstoff l/std.	Sauerstoff l/std.	Wasserstoff l/std.	NH ₃ mg/std.	N ₂ H ₄ mg/std.
1	2.6	15	60	1.79	0.145
2	3.8	15	60	1.65	0.083
3	5.0	15	60	1.84	0.162
4	13.0	15	60	1.96	0.144
5	13.0	15	60	1.84	0.221
6	13.0	15	60	1.80	0.016
7	5.0	10	60	1.31	0.098
8	13.0	30	120	3.2	0.133

Diese Versuche zeigen, daß die Ammoniak-Ausbeute innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Menge des zugeleiteten Stickstoffs ist und fast linear mit dem Sauerstoff-Zusatz, d. h. mit der pro Stunde verbrannten Wasserstoff-Menge, ansteigt. Die Intensität der Knallgas-Verbrennung ist also maßgebend für die Ammoniak-Bildung.

Nach F. Haber¹⁴⁾ und K. F. Bonhoeffer verläuft der Umsatz im Knallgas als Kettenreaktion nach: $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ und $2\text{H} + \text{O}_2 = 2\text{OH}$, mithin durch Vermittlung freier Wasserstoffatome. Treffen diese auf die in der Flamme angeregten oder dissoziierten Stickstoffmoleküle, so entsteht Imid, das bei der schnellen Kühlung in unserem Quarzrohr als Ammoniak wenigstens teilweise erhalten bleibt.

Die Hydrazin-Ausbeute schwankt, wie ersichtlich, unregelmäßig, und wir konnten beobachten, daß dünne Spiegel von Eisenoxyd, wie sie aus Spuren von Eisencarbonyl im Bomben-Wasserstoff an der Rohrwand entstehen, die Ausbeuten an Hydrazin deutlich erhöhen. Wir schließen daraus, daß das Hydrazin bei unserem Versuch aus dem Ammoniak an der katalysierenden Wand gemäß den weiter vorne beschriebenen Vorgängen entsteht.

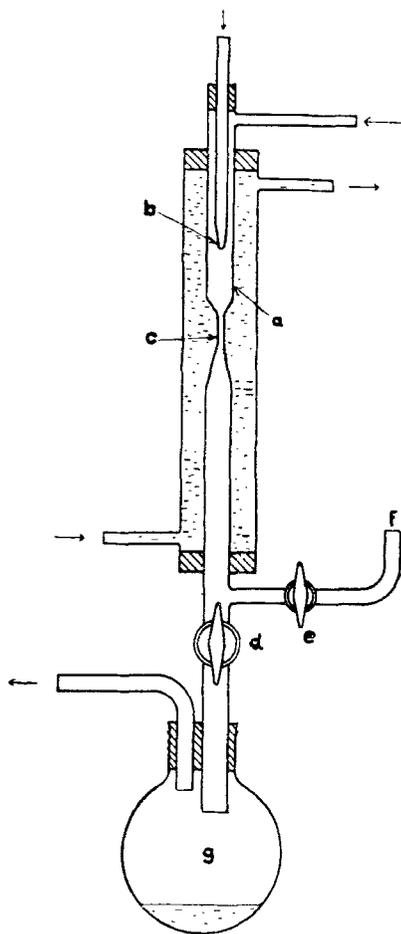


Fig. 2.

¹⁴⁾ Naturwiss. 17, 674 [1929].