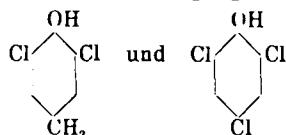


Sehen wir ab von den Halogenphenolen,

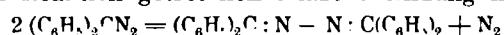


bei denen Kernsubstitution in Para- oder Orthostellung nicht möglich und tatsächlich, wenn auch in geringer Menge, O-Äther entstehen, so haben wir beim m-Nitrophenol den einzigen Fall, in dem durch Einwirkung von Diphenylmethylhalogenid auf ein Phenol Alkylierung am Sauerstoff erfolgt.

Führt man die Nitrophenole in Form ihrer Alkalialsalze in die Reaktion ein, so resultieren bei allen drei Isomeren die O-Äther. Hier entspricht der Verlauf des Prozesses also unserer oben ausgesprochenen Erwartung.

Bei dem Wunsche, die Diphenylmethyläther der zahlreichen von uns herangezogenen Phenole kennen zu lernen und mit den im Kern diphenylmethylierten Derivaten vergleichen zu können, hat uns das durch die bekannte Arbeit Staudingers<sup>5)</sup> so leicht zugängliche Diphenyldiazomethan treffliche Dienste geleistet. Staudinger selbst erwähnt, daß diese Diazoverbindung mit Phenol reagiere, das resultierende ölige Produkt hat er aber nicht weiter untersucht. Bei dieser Reaktion entstehen nun tatsächlich die fraglichen Diphenylmethyläther, die in den meisten Fällen durch gutes Kristallisierungsvermögen ausgezeichnet sind.

Der Prozeß setzt bei manchen Phenolen mit großer Hef tigkeit ein, vollzieht sich aber nicht immer glatt; in seinem quantitativen Verlauf läßt er sich dadurch schön verfolgen, daß entsprechend der Menge der mit dem Phenol nicht in Reaktion getretenen Diazoverbindung nach



als Nebenprodukt das Ketazin auftritt, welch letzteres wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht zu isolieren ist. Elektronegative Gruppen in o- und p-Stellung begünstigen den quantitativen Verlauf der Reaktion, so daß z. B. bei Nitrophenolen die Ausbeute an Äther fast quantitativ ist, während sie in anderen Fällen bis auf 10 % heruntergehen kann. Mehrwertige Phenole reagieren nicht unter Ätherbildung, sie scheinen sich hier also ganz in der Ketoform zu repräsentieren, dagegen wirken sie wie Katalysatoren auf die Zersetzung des Diphenyldiazomethans, das unter meist stürmischer Reaktion in Ketazin übergeht. — Die O-Äther lassen sich nicht umlagern, d. h. eine Wanderung des Diphenylmethylrestes in den Kern findet nicht statt.

Eingehender Bericht erfolgt demnächst an anderer Stelle. [A. 180.]

## Über den Einfluß von Wasserdampf und Chlorwasserstoff auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniak.

Von A. SCHMIDT.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 19./7. 1925.)

Über den beschützenden Einfluß von Wasserdampf auf die Zersetzung von Ammoniak bei hohen Temperaturen liegt aus dem Jahre 1864 eine Arbeit vor, die V. Tha n in Liebigs Annalen veröffentlichte, und durch

<sup>5)</sup> B. 49, 1936.

die er den Nachweis erbringen wollte, daß sich Ammoniak in Gegenwart von Wasserdampf und desgleichen von Quecksilberdampf viel langsamer zersetzt als in reinem Zustande. Tha n ließ Ammoniak durch dünne Porzellanröhren strömen, und zwar zersetzte er durch eine der Röhren reines, trockenes Ammoniak; durch eine zweite Röhre strömten Dämpfe aus einer wässerigen Lösung von Ammoniak, denen vorher noch Wasserdampf aus einem zweiten Kolben in reichlicher Menge hinzugefügt war. Aus der ersten Röhre hatten sich nach etwa zehn Minuten 17 ccm eines Stickstoff-Wasserstoffgemisches gebildet. In derselben Zeit waren in der zweiten Röhre kaum meßbare Anteile zersetzen Gases entstanden. Bei einem anderen Versuch, bei dem er außerdem noch Quecksilberdampf enthaltendes Ammoniak untersuchte, hatte er folgendes Ergebnis: von 1000 Teilen Ammoniak, die ein glühendes Rohr passierten, waren unter gleichen Bedingungen zerfallen:

- a) reines trockenes Ammoniak: 14,08 Teile;
- b) Ammoniak in Gegenwart von Wasserdampf: 0,35 Teile;
- c) Ammoniak in Gegenwart von Quecksilberdampf: 0,68 Teile.

Aus diesen Angaben läßt sich nun leider kein Schluß ziehen auf den Einfluß des Wasserdampfes auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks. Wir erfahren nichts über die jeweilige Reaktionsdauer, d. h. über die Zeit, die bei jedem Versuch die Ammoniakteilchen in der glühenden Röhre verweilen.

Einen Hinweis auf den Einfluß von Chlorwasserstoff auf die Ammoniakzersetzung finden wir in einer Bemerkung von Deville, der behauptet, daß bei Temperaturen, bei denen Ammoniak fast völlig zerfällt, Salmiakdampf keine merkliche Zersetzung erleidet, woraus er folgert, daß in letzterem kein freies Ammoniak vorhanden ist.

Eine wichtige Rolle spielt bekanntlich der Wasserdampf bei der Ammoniakgewinnung durch Entgasung und Vergasung von Kohlen und Koks. In vielen Arbeiten, die sich mit dem Problem einer möglichst günstigen Ausbeute an Ammoniak bei der Vergasung und Entgasung von festen Brennstoffen beschäftigen, wird auf die Tatsache hingewiesen, daß Gegenwart von Wasserdampf die Ammoniakausbeute erhöht. Bei dem Mondgasverfahren wird den im Generator durch Luft vergasenden Kohlen sehr reichlich Wasserdampf zugeführt, und dadurch eine weit größere Ausbeute an Ammoniak erzielt, als bei der üblichen trockenen Zersetzungdestillation. Es wird etwa 50 % des Gesamtstickstoffs der Kohle als Ammoniak gewonnen.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie 32, 148 (Auszug aus der Dissertation, Aachen 1914) gibt H. Salmang zahlenmäßige Angaben über die Wirkung des Wasserdampfes auf die Ammoniakausbeute. Man erhielt bei der Vergasung von Koks mit

- a) scharfgetrockneter Kohlensäure 2,1 % des Stickstoffs als Ammoniak;
- b) lufttrockener Kohlensäure 3,4 % des Stickstoffs als Ammoniak;
- c) feuchter Kohlensäure 17 % des Stickstoffs als Ammoniak.

Der Verfasser führt dieses Ergebnis darauf zurück, daß Wasserdampf den Zerfall von Ammoniak in der Hitze verzögert, und zwar beträgt nach seinen Angaben unter gleichen Bedingungen die Zerfallsgeschwindigkeit bei Gegenwart von viel Dampf etwa nur den achtten bis zwanzigsten Teil der Zerfallsgeschwindigkeit trockenen

Ammoniaks bei Gegenwart von Stickstoff. In einem zusammenfassenden Aufsatz in der Zeitschrift für angewandte Chemie 18, 1889 (15. Sept.) über die Gewinnung von Ammoniak wird erwähnt, daß sorgfältige Stickstoffbestimmungen zeigten, daß das beim Vergasen von Koks im Stickstoffdampfstrom erhaltene Ammoniak annähernd dem im Koks enthaltenen Gesamtstickstoff entspricht. Ebenso ist bewiesen worden, daß Ammoniak nur aus dem Stickstoff der Kohle gebildet wird.

Hier mag noch eine andere Arbeit erwähnt werden, die den Einfluß verschiedener Gase auf die Ammoniakausbeute bei der Destillation der Steinkohle untersucht. F. Sommer<sup>1)</sup> konstatiert hier auch den beschützenden Einfluß von Wasserdampf auf den Ammoniakzerfall, und zwar glaubt er, in Übereinstimmung mit Sachs<sup>2)</sup> gefunden zu haben, daß feuchtes Ammoniak schwerer oxydiert wird als trockenes Ammoniak.

Über den Einfluß von Chlorwasserstoff auf Ammoniak, auf den ja Deville schon hinwies, findet man in der oben zitierten zusammenfassenden Darstellung über Ammoniakgewinnung eine Erwähnung. Es wird über Versuche berichtet, die Kohle bei großem Chlorwasserstoffüberschuß zu vergasen, wobei eine Mehrausbeute an Ammoniak erzielt wurde. Man wollte auf diese Weise gleich Ammonchlorid im Generator erzeugen. Bemerkt wird hier weiterhin, daß diese Versuche sich nicht in der Praxis durchführen ließen.

In den Kriegs- und Nachkriegsjahren wurde nun versucht, das Verfahren, durch Chlorwasserstoffgegenwart bei der Vergasung und Entgasung eine Mehrausbeute an Ammoniak zu erzielen und das Ammoniak gleich im Generator als Ammoniumchlorid zu gewinnen, technisch verwertbar zu gestalten. Es erschienen eine Unmenge von Patenten über solche Verfahren. Es galt, in praktisch durchführbarer Weise Chlorwasserstoff in der Feuerzone zu erzeugen. W. Ostwald<sup>3)</sup> gibt ein Verfahren an, Chloride in wässriger Lösung in die Feuerzone einzuspritzen, die dann in der Hitze Salzsäure abspalten.

Ein etwas anderes Verfahren gibt Gisiko<sup>4)</sup> an. Es wird bei der Trockendestillation der Kohle ein Alkali- oder Erdalkalichlorid gemeinsam mit einem Silicat zugesetzt. Z. B. benutzt man als Charge ein inniges Gemisch von Steinsalz, Quarz, Wasser und Schieferton. Im Prinzip diesen beiden Verfahren ähnlich sind die Verfahren, die den zahlreichen Patenten von A. Riedel zugrunde liegen. Bei einem Verfahren wird in die heiße Zone des Vergasers (500° bis 800°) Wasser in Gestalt des Hydratwassers von Salzen wie Magnesium-Calciumchlorid usw. eingespritzt. Bei einem anderen Verfahren wird der Brennstoff mit Alkali- oder Erdalkalichlorid und Kieselsäure gemischt und in Gegenwart von Wasserdampf geäugt. In der Hitze spaltet sich Chlorwasserstoff ab, und man gewinnt, wie bei den übrigen Verfahren, das Ammoniak gleich als Ammoniumchlorid. Es würde sich nicht lohnen, alle Patente einzeln zu beschreiben. Es sei daher nur eine Übersicht über die vielen Patente gegeben.

Österr. Pat. 81 174, 81 175, 81 176, 81 369, ausg. 25. 9. 1920. — D. R. P. 327 867, ausg. 15. 10. 1920; D. R. P. 298 821, 298 591, 298 603, 303 242, 303 362, 304 211, ausg. 5. 5. 1922. — Engl. Pat. 148 780, 148 782, 148 783, 148 779, 159 817, ausg. 9. 2. 1922. — Franz. Pat. 520 390, ausg. 24. 6. 1921.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Erhöhung der Ammoniakausbeute bei der Destillation der Steinkohle, „Stahl und Eisen“ 39, 261, 294, 349.

<sup>2)</sup> Dissertation Karlsruhe 1918.

<sup>3)</sup> A. P. 1 367 082, ausg. 1. 2. 1921.

<sup>4)</sup> E. P. 161 161, 25. 2. 1921.

Es ist wohl ohne Zweifel, daß die in den oben erwähnten Arbeiten und Verfahren erzielte Mehrausbeute von Ammoniak in Gegenwart von Wasserdampf oder Chlorwasserstoff im wesentlichen auf den hemmenden Einfluß dieser Beimengungen auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks zurückzuführen ist. Denn es ist klar, daß von dem primär aus dem Brennstoff entstandenen Ammoniak ein beträchtlicher Teil durch Zersetzung in der Feuerzone der Gewinnung verloren geht. Die Arbeit v. Thans gibt uns keinen befriedigenden Aufschluß über die Größe der Hemmung durch Wasserdampf. Weder über die Verweilzeiten des Ammoniaks in der glühenden Röhre, noch über den Grad der Verdünnung des Ammoniaks durch den Wasserdampf finden sich Angaben. Noch weniger sind uns experimentelle Daten über den entsprechenden Einfluß von Chlorwasserstoff bekannt.

Der Plan der vorliegenden Arbeit ist es nun, den hemmenden Einfluß von Wasserdampf und Chlorwasserstoff auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Ammoniak experimentell zu untersuchen. Zu diesem Zwecke war die Zerfallsgeschwindigkeit von trockenem Ammoniak zuerst festzustellen. Es wurde hierfür die Methode der strömenden Gase gewählt. Ammoniak strömte durch einen auf konstanter Temperatur gehaltenen Raum von bekannter Größe. Mit der Strömungsgeschwindigkeit kann man die Verweilzeit des Gases in diesem Raum, d. h. die Reaktionsdauer beliebig variieren und so den Umsetzungsbetrag in seiner Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, also die Reaktionsgeschwindigkeit feststellen. Auch war hier die Möglichkeit gegeben, die Frage nach der Ordnung der Reaktion experimentell zu lösen. In derselben Art war darauf Ammoniak mit verschiedenem Wasserdampfgehalt zu untersuchen. Ist letzterer jedesmal bekannt, so erhält man aus der Strömungsgeschwindigkeit und dem Zersetzungsbetrag alle Daten, die nötig sind, um den Einfluß des Wasserdampfes festzustellen. Auf ganz analoge Weise ist der entsprechende Einfluß von Chlorwasserstoff zu messen.

Bei den Untersuchungen mit trockenem Ammoniak war die Versuchsanordnung folgende: aus einer Bombe, mit Rossignolventil versehen, strömte Ammoniak durch ein Natron-Kalkrohr und dann, von etwaiger Kohlensäure befreit, durch ein Strömungsmanometer, das in der Hauptsache zum Einstellen auf eine konstante Strömungsgeschwindigkeit diente. Von hier trat das Gas in das Reaktionsgefäß ein. Das Reaktionsgefäß war eine Porzellanbirne, außen glasiert, von 100 ccm Inhalt, mit capillarer Zuleitung und Ableitung. Das Gas tritt also sehr rasch in den auf konstanter Temperatur gehaltenen Reaktionsraum ein und ebenso rasch wieder aus, so daß für die Zersetzung praktisch nur die Verweilzeit in dem Reaktionsraum in Frage kommt. Ein Heraeusofen diente zum Heizen der Birne. Die Temperatur der Birne wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Element gemessen. Um den Zersetzungsbetrag zu bestimmen, wurde hinter das Reaktionsgefäß ein Zehnkugelrohr angeschlossen; hierin wurde ein gemessenes, überschüssiges Volumen einer zehntelnormalen Salzsäure zum Absorbieren des unzersetzen Ammoniaks vorgelegt. Das durch Zersetzung entstandene Stickstoff-Wasserstoffgemisch (N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>) wurde über Wasser in einem Meßkolben aufgefangen. Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt. Mit Hilfe des Strömungsmanometers wurde auf eine beliebige Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Hatte man eine genügende Konstanz der letzteren erreicht, wurde durch Umstellen eines Dreiwegehahns das Ammoniak, das vorher durch eine Waschflasche hindurch in den Abzug strömte, durch das Zehnkugelrohr geleitet; gleichzeitig wurde die Stoppuhr angestellt. Das Vorlegen der Waschflasche, durch die das Ammoniak strömte, wenn nicht gemessen wurde, hatte folgenden Zweck. Das Ammoniak muß, wenn es durch das Zehnkugelrohr strömt, einen gewissen geringen Gegendruck überwinden: In der Waschflasche wurde nun soviel Wasser vorgelegt, daß auch

hier ein gleichgroßer Druck zu überwinden war, so daß beim Umschalten keine Änderung des Gegendruckes und damit auch keine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit eintreten konnte.

In dem Moment, in dem der Meßkolben bis zur Marke mit dem Stickstoff-Wasserstoffgemisch gefüllt war, wurde der Dreieckshahn wieder umgestellt und gleichzeitig die Uhr abgestoppt. Durch Titration der vorgelegten Säure mit zehntelnormaler Kalilauge (Indicator: Methyl-Orange) wurde die Menge des absorbierten, unzersetzen Ammoniaks bestimmt. Man hat jetzt alle Daten, um Zersetzunggrad und Zersetzungzeit zu berechnen.

Es sei: a das Volumen des zersetzen Ammoniaks — das halbe Volumen des aufgefangenen Stickstoff-Wasserstoffgemisches ( $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$ ),

b das, durch Titration ermittelte Volumen des unzersetzen, absorbierten Ammoniaks,

t die Dauer eines Versuches,

v das Volumen des Reaktionsgefäßes,

$T_1$  die Temperatur des Reaktionsgefäßes,

$T_2$  die Zimmertemperatur.

Der prozentische Zersetzungsbetrag ist  $\frac{a}{a+b} \cdot 100$ .

Die Erhitzungszeit, also die Verweilzeit jedes Gasteilchens im Reaktionsraum ist gleich der Versuchsdauer t, multipliziert mit dem Verhältnis des Reaktionsvolumens ( $v = 100 \text{ cm}^3$ ) zu dem Volumen, das die durchgestromte Gasmenge bei der Reaktionstemperatur nach erfolgter Zersetzung einnimmt; denn in der Birne herrscht bei der, durch die hohe Temperatur bedingten, im Vergleich zur langsam Strömung großen Turbulenz überall die Zusammensetzung, mit der das Gas die Birne verläßt. Gleich an der Eintrittsstelle in die Birne tritt völlige Durchmischung mit den Zersetzungspunkten ein<sup>5)</sup>. Wir erhalten also die Formel für die Erhitzungszeit

$$t_2 = t \frac{v \cdot (273 + T_2)}{(2a + b) \cdot (273 + T_1)}$$

Die Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit reinen, trockenen Ammoniaks wurden anfangs bei  $1000^\circ$  ausgeführt. Es wurden zunächst bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit mehrere Messungen hintereinander in kurzen Zeitabständen gemacht, um etwaige Fehlerquellen, die in der Versuchsanordnung liegen könnten, festzustellen. Das Überraschende bei den angestellten Versuchen war nun folgendes: es zeigte sich ein fortwährendes, langsames Steigen der Zersetzungsgeschwindigkeit. Der Ofen blieb nun auch über Nacht auf  $1000^\circ$  erhitzt, während Ammoniak ganz langsam durch den Apparat strömte. Versuche am nächsten Tag ergaben dasselbe Resultat. Von kleinen Schwankungen innerhalb kleinerer Zeiträume abgesehen, blieb das Gesamtbild der Vorgänge auch an den nächsten Tagen dasselbe.

Aus der Reihe der vielen Messungen seien hier einige Zahlen angegeben, die ein ungefähres Bild von dem Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit geben.

1. Tag		2. Tag		3. Tag		4. Tag		5. Tag	
Zers. betr. %	Zeit Min.								
28,7	0,39	40,1	0,46	32,9	0,23	36,8	0,21	64,4	0,16
32,7	0,38	41,3	0,40	34,9	0,23	38,1	0,21	72,1	0,37
34,8	0,37	42,4	0,40	36,9	0,23	39,6	0,21		

Wenn man annimmt, daß der Zersetzungsbetrag linear mit der Reaktionsdauer ansteigt, was, wie wir später sehen werden, bei nicht zu großen Zersetzunggraden ziemlich genau stimmt, so hatten wir am 5. Tag für 32% Zersetzung eine Reaktionszeit von nur 0,08 Minuten nötig, während am 1. Tag dafür 0,38 Minuten nötig waren. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war also auf das fast Fünffache gestiegen. Diesen Befund galt es zunächst aufzuklären. Es mag hier gleich erwähnt werden, daß in einer Arbeit von Perman und Atkinson über den termischen Ammoniakzerfall<sup>6)</sup> erwähnt wird, daß der Zer-

<sup>5)</sup> Bodenstein u. Wolgast, Ztschr. f. phys. Ch. 1908, S. 423.

<sup>6)</sup> Proceedings Royal Society London 74 [1904].

setzungsbetrag sehr beeinflußt wird durch die Beschaffenheit des Gefäßes und daß er ständig steigt, nachdem das Gefäß einmal oder zweimal benutzt wurde. Diese Tatsache ist, nach Ansicht der Verfasser zurückzuführen auf die Einwirkung des Ammoniaks oder Wasserstoff auf das Porzellan. Worin diese Einwirkung besteht, wird nicht gesagt.

Da die Zersetzungsgeschwindigkeit bei  $1000^\circ$  einen, für eine exakte Durchführung der Versuche zu großen Wert angenommen hatte, wurde zunächst bei  $900^\circ$  und später bei  $800^\circ$  gearbeitet. Auch jetzt zeigen sich dieselben Verhältnisse: ein ständiges Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar in einem sehr beschleunigten Tempo. Einige, bei  $900^\circ$  erhaltenen Daten mögen das veranschaulichen.

900°							
17. 3.		19. 3.		20. 3.		21. 3.	
Z.-B. %	Zeit Min.	Z.-B. %	Zeit Min.	Z.-B. %	Zeit Min.	Z.-B. %	Zeit Min.
34,8	0,48	45,0	0,07	69,8	0,15	66,8	0,034
		51,5	0,09	70,2	0,14	76,8	0,043
		58,8	0,16	72,3	0,14	82,7	0,067
		64,8	0,27			86,6	0,137
		73,2	0,71				

Wenn man die am 19. 3., 20. 3. und 21. 3. erhaltenen Zeiten für 64,8%, 69,8%, 66,8% vergleicht, so sieht man, daß sie sich ungefähr wie 8 : 4 : 1 verhalten. Hier ist also die Reaktionsgeschwindigkeit in der Zeit von zwei Tagen auf rund das Achtfache gestiegen.

Am 14. 3. wurde bei  $800^\circ$  gemessen. In 1,5 Minuten war ein Zersetzunggrad von 13,5% erreicht. Am 22. 3., wo wieder bei  $800^\circ$  gemessen wurde, nachdem in der Zwischenzeit bei  $900^\circ$  gearbeitet worden war, war für denselben Zersetzungsbetrag nur eine Zeit von 0,027 Minuten nötig. Die Reaktionsgeschwindigkeit war in acht Tagen also auf mehr als das Fünfzigfache gestiegen.

Die folgenden, nach dem 22. 3. unternommenen Versuche zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nun nicht mehr merklich zunahm. Man durfte erwarten, daß eine Veränderung der Wand, auf deren Einfluß allein diese Zunahme der Zerfalls geschwindigkeit zurückgeführt werden konnte, nun nicht mehr merklich stattfand. Eine Messung am 24. 3. stimmte mit der am 22. 3. erhaltenen Messungsreihe gut überein. Es wurden jetzt bei den Temperaturen  $800^\circ$ ,  $750^\circ$  und  $700^\circ$  Versuchsreihen angestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde innerhalb eines möglichst großen, nur durch die experimentellen Bedingungen nach oben begrenzten Intervalls variiert, um so die Abhängigkeit des Zersetzungsbetrages von der Reaktionsdauer möglichst eindeutig festzustellen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt und durch die Kurven Fig. 1 veranschaulicht, welch letztere auch die bei  $900^\circ$  erhaltenen Daten wiedergeben.

800°				750°				700°			
Z.-B.	Zeit	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	Z.-B.	Zeit	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	Z.-B.	Zeit	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
25,0	0,051	6,60	0,99	42,1	0,15	1,8	0,37	9,24	0,10	1,1	0,11
30,3	0,06	7,25	1,21	46,1	0,19	1,41	0,37	10,06	0,11	1,0	0,10
35,4	0,075	7,3	1,37	51,2	0,23	1,33	0,37	12,17	0,15	0,93	0,10
38,3	0,09	6,9	1,34	58,3	0,30	1,27	0,48	14,9	0,19	0,92	0,10
41,1	0,11	6,5	1,38	64,3	0,36	1,16	0,54	16,8	0,23	0,89	0,10
41,5	0,11	6,7	1,45	77,0	0,79	0,93	0,76	18,9	0,30	0,77	0,09
47,9	0,14	6,45	1,64	80,8	1,16	0,77	0,77	23,1	0,49	0,62	0,08
61,0	0,20	7,14	2,64					37,1	1,04	0,58	0,11
61,5	0,22	7,17	2,7					47,0	1,23	0,72	0,16
79,9	0,62	6,4	9,4					58,1	1,99	0,70	0,21

Diese Ergebnisse sollten nun die Vergleichsdaten sein für die mit feuchtem Ammoniak festzustellenden Zersetzungsgeschwindigkeitsgrößen, um so den Einfluß des Wasserdampfes zahlenmäßig zu bestimmen. Es mag hier vorerst eine Erörterung der Frage nach der Reaktionsordnung der Ammoniakzersetzung gestattet sein, die das Thema der Arbeit zwar nicht berührt. Die Kenntnis der Reaktionsordnung kann aber bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit bei größerer Verdünnung durch Wasserdampf oder Chlorwasserstoff nützlich sein. Angaben über die Reaktionsordnung der Ammoniakzersetzung

finden sich in erster Linie in der Arbeit von Bodenstein und Krahnendieck<sup>7)</sup>. Die nach der Gleichung erster Ordnung berechneten Werte fallen mit fortschreitender Zersetzung, die entsprechenden Werte nach

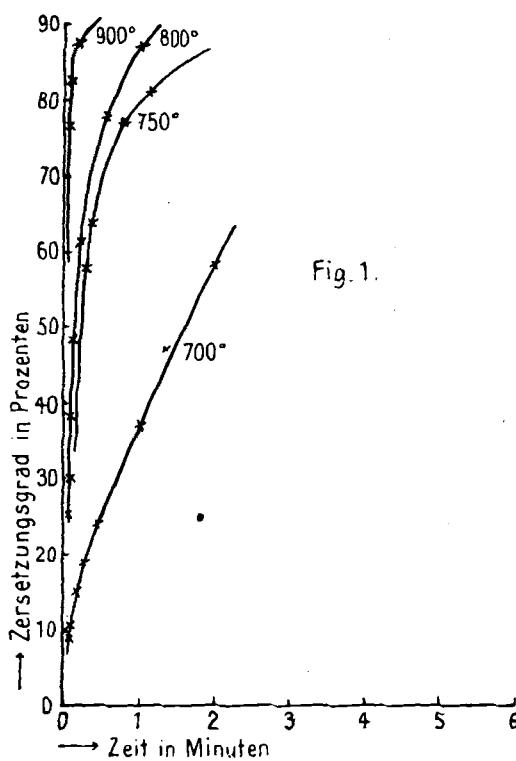


Fig. 1.

der Gleichung zweiter Ordnung steigen dagegen an. Allerdings muß hier bemerkt werden, daß diese Werte für Ammoniakzersetzung an Quarzglas gefunden wurden, bei denen besonders komplizierte Verhältnisse der Wandkatalyse beobachtet wurden. In der oben zitierten Arbeit von Perman und Atkinson findet sich die Angabe, daß die Zerfallsreaktion bei den höchsten Temperaturen (über 1000°) annähernd erster Ordnung wird, daß aber noch keine Formel gefunden wurde, die die erhaltenen Resultate exakt wiedergibt.

Die Messungen von Bodenstein und Krahnendieck sowie von Perman und Atkinson sind nach der manometrischen Methode gemacht worden, indem die Druckänderungen bei konstantem Volumen, wie sie durch den Zerfallsvorgang nach der Formel  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  bedingt sind, verfolgt wurden. Die für diese Bedingungen gültige Formel ist auf unsere Messungen, die mit strömendem Gas vorgenommen wurden, nicht anwendbar. Bodenstein<sup>8)</sup> hat hierfür eine besondere Formel aufgestellt, der nur die eine Voraussetzung zugrunde liegt, daß in dem Reaktionsraum infolge der intensiven Turbulenz eine innige Durchmischung des Gases stattfindet, so daß die Ammoniakkonzentration in dem ganzen Raum dieselbe ist, und zwar die, mit der das Gasgemisch die Birne verläßt. Ist:

A die absolute Menge des Ausgangsstoffes ( $\text{NH}_3$ ),  
X die absolute Menge des zersetzen Ammoniaks,  
T die Dauer des Versuches,

v das Volumen des erhitzten Gefäßes,

V das Volumen, das die absolute Menge A-X, also der unversetzte Anteil der Ausgangsmenge, bei der in der Birne herrschenden Temperatur und dem dort herrschenden Druck, einnimmt, dann ist die Ammoniak-

Konzentration in der Birne

$$C = \frac{A-X}{V}$$

und es ist dann:

$$X = k_1 \cdot T \cdot v \cdot \frac{A-X}{V} \quad (\text{Reaktion erster Ordnung})$$

$$X = k_2 \cdot T \cdot v \cdot \frac{(1-X)^2}{(V)^2} \quad (\text{Reaktion zweiter Ordnung}).$$

Die in der Tabelle (S. 1148) angegebenen, aus den Messungsergebnissen bei 700, 750 und 800° erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, die allerdings keinen Anspruch auf große Zuverlässigkeit machen können, zeigen im großen und ganzen ein ähnliches Bild, wie die in der Arbeit von Bodenstein und Krahnendieck angegebenen Zahlen. Es scheint sich der Reaktionsverlauf bei 800° mehr der ersten Ordnung zu nähern als derjenige bei 700°, was mit der Bemerkung von Perman und Atkinson in der oben zitierten Arbeit übereinstimmen würde, daß die Reaktion erst bei höheren Temperaturen erster Ordnung wird.

Das dauernde Ansteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit konnte nur — wie schon Perman und Atkinson bemerkten — durch eine Veränderung der Wand verursacht sein, die durch die Einwirkung des Ammoniaks oder seiner Zerfallprodukte zustande kam. Die Birne wurde zerschlagen. Auf der Innenwand der Birne zeigte sich ein grauer Überzug, dessen ganzes Aussehen die Vermutung nahelegte, daß er nichts anderes als fein verteiltes Eisen war, welches sich durch die Reduktionswirkung des Ammoniaks resp. des entstehenden Wasserstoffes aus dem Porzellan abgeschieden hatte. Fein verteiltes Eisen ist ja ein hervorragender Katalysator für den Ammoniakzerfall; dieser Befund erklärte die erhaltenen Ergebnisse mit einem Schlag. In dem Maße, wie sich durch die Reduktion metallisches Eisen auf der Wand ausscheidet, steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit. Daß dieser Prozeß sich so langsam vollzieht, deutet mit aller Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß nicht nur das an der Oberfläche befindliche Eisen reduziert wird, sondern daß das Eisen in dem Porzellan aus dem Innern an die Oberfläche langsam heran diffundiert, wo es sich dann als Metall in feiner Verteilung abscheidet. Auf jeden Fall galt es nun, diesen Befund etwas eingehender zu studieren. Es wurde zunächst auf Eisen geprüft. Die Scherben der Porzellanbirne wurden in starke Salzsäure getan, der etwas Flüssigkeitsäure zugesetzt war, um das Eisen dem Angriff der Säure leichter zugänglich zu machen. Es zeigte sich eine Gasentwicklung in feinen kleinen Bläschen.

Eine einfache Anordnung der Apparatur gestattete es, entwickeltes Gas aufzufangen in einem engen kleinen Meßzylinder. Säure und Sperrflüssigkeit waren vorher mit Wasserstoff gesättigt. Das gebildete Gas wurde geprüft. Es war Wasserstoff. Es hatten sich ungefähr 2 ccm Wasserstoff gebildet. Das würde ungefähr einer Menge von 5 mg Eisen entsprechen. Es konnte nun auch leicht ermittelt werden, wieviel Eisen die Oberflächeneinheit bedeckte. Die Gesamtoberfläche der Porzellanwand betrug etwa 120 qcm. Auf 1 qcm hatten sich also durchschnittlich 0,04 mg Eisen abgeschieden.

Die Lösung wurde außerdem mit Hilfe der Berliner-Blau-Reaktion auf Eisen geprüft. Es bildete sich ein deutlich sichtbarer Niederschlag. Diese Prüfung bringt allerdings keinen vollgültigen Beweis für die Anwesenheit metallischen Eisens, da durch den Angriff der Flüssigkeitsäure auch als Silicat vorliegendes Eisen mitgelöst werden konnte. Ein Parallelversuch, der mit Porzellanscherben vorgenommen wurde, die noch nicht durch Ammoniak reduziert waren, zeigte, daß das Säuregemisch nach gleich-

<sup>7)</sup> Nernst-Festschrift 1912, S. 99–117.

<sup>8)</sup> Bodenstein u. Wolgast, Z. phys. Ch. 61 [1908].

langer Einwirkung auf das Porzellan nur kaum merkliche Spuren Eisen gelöst hatte. Jedenfalls war der Nachweis erbracht, daß der graue Überzug metallisches Eisen war.

Es mag hier kurz auf eine Notiz von v. Wartenberg über den Angriff von Silicaten durch einige Gase eingegangen werden<sup>9)</sup>, in der erwähnt wird, daß das Eisen, welches im Porzellan als Oxydul vorhanden ist — es entsteht beim Glattbrand, der mit reduzierender Flamme vorgenommen wird, um Gelbfärbung zu vermeiden — sich zum Beispiel bemerkbar macht beim Durchleiten von Wasserdampf durch Porzellan bei hohen Temperaturen, indem es Sauerstoff verbraucht und dabei in die dreiwertige Form übergeht<sup>10)</sup>. Beim Durchleiten von Wasserstoff durch Quarz oder Porzellan bei einer Temperatur von 1200° oder besser noch 1300° hat v. Wartenberg eine Abscheidung von braunem, metallischem Silicium erhalten. Bei Temperaturen unter 1000° kommt dieser Vorgang wohl kaum mehr in Frage.

Die Feststellung der Eisenabscheidung durch die reduzierende Wirkung des sich zersetzen Ammoniaks gibt uns also eine Erklärung an die Hand für das beständige Ansteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks im Porzellan. Weiterhin läßt sich nun auch die Einwirkung des Wasserdampfes auf die Ammoniakzerstzung deuten, wenn das Ammoniak mit eisenhaltigem Material in Berührung kommt. Wasserdampf oxydiert eben das Eisen, oder besser gesagt, er verhindert die Reduktion zu Eisen, sofern er in genügender Konzentration vorhanden ist. Bevor auf die hier vorliegenden Verhältnisse näher eingegangen wird, soll noch kurz ein Versuch beschrieben werden, der den Einfluß des Wasserdampfes auf den grauen Überzug sichtbar machen sollte. Scherben von reduziertem Porzellan wurden in eine Porzellanröhre getan und zuerst in trockenem Ammoniakstrom auf 700—800° gebracht. Dann wurde reichlich Wasserdampf hinzugegeben, indem man das Ammoniak vorher durch siedendes Wasser leitete.

Nach zwei bis drei Stunden wurde die Heizung abgestellt, und nachdem sich das Rohr auf etwa 100° abgekühlt hatte, wurde auch der Ammoniakwasserdampfstrom unterbrochen. Die Porzellanscherben wurden herausgenommen und sahen jetzt wieder fast weiß aus; der graue Überzug war fast ganz verschwunden. Erneute Behandlung der Scherben in trockenem Ammoniakstrom bei 800° ließ den grauen Überzug in kurzer Zeit wieder auftreten.

Es ist jetzt wohl kaum noch zu bezweifeln, daß der beschützende Einfluß des Wasserdampfes auf die Ammoniakzerstzung in den meisten Fällen durch die Verhütung der Eisenreduktion, die durch den naszierenden Wasserstoff eingeleitet wird, erklärt werden muß. Die Versuchsergebnisse von v. Thian, wenn sie auf gleiche Erhitzungsdauer bezogen sein sollten, würden hiermit eine zwanglose Erklärung finden. Denn sie sind ja auch in einer Porzellanröhre vorgenommen. Bei den Versuchen mit trockenem Ammoniak wurde durch Abscheidung metallischen Eisens die Zersetzung stark katalytisch beschleunigt. Bei der zweiten Versuchsreihe war Wasserdampf in großem Überschuß zugegen, wodurch die Bildung von metallischem Eisen verhütet, und die Zersetzungsgeschwindigkeit dadurch stark zurückgehalten wurde.

Experimentell zu beantworten ist noch die Frage, ob der beschützende Einfluß des Wasserdampfes erst bei den

Konzentrationen zur Geltung kommt, bei denen er Eisen oxydiert, oder ob er auch bei kleineren Konzentrationen des Wasserdampfes zu konstatieren ist. Nehmen wir an, wir leiten Ammoniak mit etwas Wasserdampf vermischt durch eine glühende Porzellanbirne, so bildet sich Wasser-

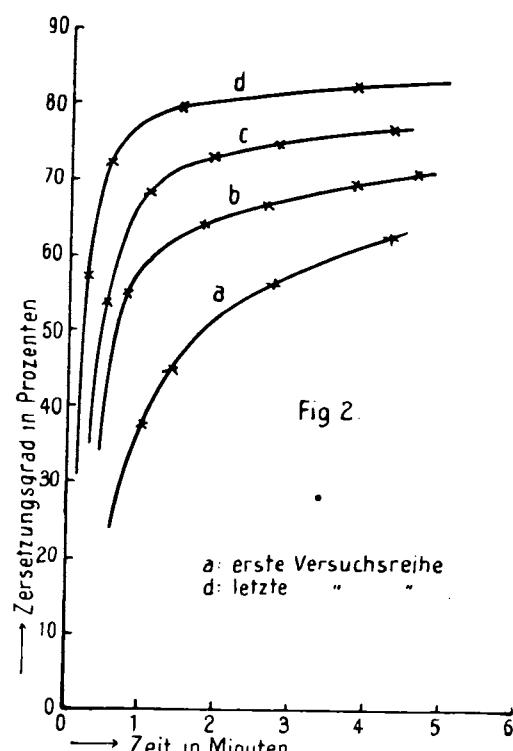


Fig 2.

stoff, je nach der Strömungsgeschwindigkeit, bis zu einer bestimmten Konzentrationen. Es kommt nun darauf an, festzustellen, in welchem Konzentrationsverhältnis der Wasserdampf zum Wasserstoff steht, wenn man wissen will, ob die Abscheidung metallischen Eisens möglich ist oder nicht. Die Reaktion:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 = 3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O}$  ist umkehrbar.

Zu jeder Temperatur gehört ein ganz bestimmtes Verhältnis der Partialdrücke von Wasserstoff zu Wasserdampf, bei dem das Eisen und sein Oxyd nebeneinander existieren können. Ist Wasserdampf in größerer Konzentration zugegen, so tritt Oxydation des Eisens ein, ist Wasserstoff in größerer Konzentration anwesend, wird das Oxyd reduziert. Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist zuerst von De ville<sup>11)</sup>, dann von Preuner<sup>12)</sup> und zuletzt von Wöhler<sup>13)</sup> untersucht worden. Die Wöhlerschen Untersuchungen sind wohl die zuverlässigsten, da er durch eine besondere Anordnung eine schnellere Durchmischung der Gase erreicht hat, als sie durch die Diffusion bedingt ist, so daß bei seinen Messungen sich die Gleichgewichte rasch einstellten. Wöhler fand folgende Werte für das Verhältnis:  $K = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$ .

T°	834°	843°	989°	991°	993°	729°	716°
K	0,64	0,72	0,84	0,90	0,90	0,61	0,61

Der Plan der folgenden Untersuchungen sei jetzt kurz angegeben. In einer zweiten Birne von gleicher Form und Größe wie die erste Birne war so lange trockenes Ammoniak zu zersetzen, bis sich eine annähernde Konstanz der Zersetzungsgeschwindigkeit feststellen ließ. Darauf sollte dann feuchtes Ammoniak zersetzt werden; und zwar mit allmählich steigen-

<sup>9)</sup> Z. f. anorg. Ch. 1925.

<sup>10)</sup> Nernst u. U. v. Wartenberg, Ztschr. s. phys. Ch. 1906, 536.

<sup>11)</sup> Liebigs Annalen 157, 71.

<sup>12)</sup> Z. phys. Ch. 47, 416 [1904].

<sup>13)</sup> Z. f. Elektrochemie 1917, S. 199.

dem Wasserdampfgehalt, um festzustellen, wie sich der Einfluß des Dampfes bei geringen Konzentrationen bemerkbar macht, wenn eine Oxydation des Eisens noch nicht stattfindet, und wie sich die Zersetzungsgeschwindigkeit ändert, wenn bei größerem Wasserdampfgehalt das Eisen verschwindet. War jetzt die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend geringer geworden, so mußte bei erneuten Versuchen mit trockenem Ammoniak durch Wiederentstehung des metallischen Eisens von neuem eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen sein.

Die Zersetzungsversuche mit trockenem Ammoniak in der neuen Birne, die durchweg bei  $800^{\circ}$  vorgenommen wurden, zeigten ein ganz ähnliches Bild, wie die Versuche in der ersten Birne. Allerdings war das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht so stark. Die ersten Versuche zeigten von vornherein eine größere Reaktionsgeschwindigkeit als die entsprechenden bei  $800^{\circ}$  vorgenommenen Versuche in der ersten Birne, trotzdem in dieser schon einige Tage Ammoniak bei  $1000^{\circ}$  zersetzt worden war. Dagegen stieg in der ersten Birne die Zersetzungsgeschwindigkeit in kurzer Zeit auf das etwa Fünfzigfache der zuerst bei  $800^{\circ}$  erhaltenen Werte, während in der zweiten Birne, die in einem Monat festgestellte Zunahme nur ungefähr das Zehnfache beträgt. Die in Figur 2 gezeichnete Kurvenschar gibt ein anschauliches Bild von dem ständigen Steigen der Zersetzungsgeschwindigkeit. Daß diese im zweiten Rohr nicht in demselben Maße stieg wie im ersten Rohr, läßt sich wohl durch die Verschiedenheit in der Oberflächenbeschaffenheit und in der Porosität erklären, daneben vielleicht auch durch den Unterschied des Eisengehaltes. Beim Abkühlen der Birne, nach Beendigung der Versuche mit trockenem Ammoniak, zersprang sie, und zwar ohne jede mechanische Beanspruchung, was wohl auch darauf zurückzuführen ist, daß durch die Abscheidung des Eisens, also durch die Zersetzung des für die Festigkeit des Porzellans wesentlichen Eisensilicats, Spannungen entstanden waren, und die Birne brüchig geworden war.

Für die Messungen an feuchtem Ammoniak mußte nun eine etwas andere Vorrichtung getroffen werden. Es wurde ein gewöhnliches Porzellanrohr genommen, das außen und innen glasiert war, und in seinem mittleren Teil mit den Porzellanscherben der zweiten Birne gefüllt. Die Länge des Rohres wurde nun so gewählt, daß es zu beiden Seiten etwa 3–4 cm aus dem Ofen herausragte. Die Gaszuleitungs- und Ableitungsrohre wurden durch Kautschukstopfen in das Porzellanrohr eingeführt. Die Stopfen waren an ihrer Innenseite durch Bedecken mit einem Asbest-Wasserglasgemisch gegen die Strahlung und gegen die Einwirkung der heißen Gase geschützt.

Dem Ammoniak wurde nun dadurch Wasserdampf beigemischt, daß man eine Spiralwaschflasche mit Wasser vorschaltete, durch die das Ammoniak strömen mußte, wobei es sich, je nach der Temperatur des Wassers in der Flasche, mit Wasserdampf von verschiedenem Partialdruck belud. Das Rohr, das die Waschflasche mit dem Reaktionsrohr verband, wurde durch eine elektrische Heizung auf über hundert Grad erwärmt, so daß keine Kondensation von Wasserdampf darin stattfinden konnte. Die Waschflasche stand in einem größeren Wasserbade, dessen Temperatur durch geeignete Regulierung der Heizflamme eine, für unsere Versuche genügend lange Zeit konstant gehalten werden konnte. Ein Konstanthalten der Temperatur war nicht nur für eine gleichmäßige Beladung des Ammoniaks mit Wasserdampf, sondern auch für die Erzielung einer gleichmäßigen Strömungsgeschwindigkeit nötig, da Ammoniak bekanntlich sehr stark löslich in Wasser ist und diese Löslichkeit sehr mit der Temperatur variiert, so daß bei einer geringen Temperaturänderung die Strömungsgeschwindigkeit sehr schnell ab- oder zunahm.

Die Analysenmethode mußte nun so abgeändert werden, daß auch der Gehalt an Wasserdampf mitgemessen werden konnte. Das Zehnkugelrohr wurde so gestaltet, daß man es bequem in einer quantitativen Analysenwage wägen konnte. Während jeden Versuches wurde das Zehnkugelrohr gekühlt, so daß sich der Wasserdampf vollständig darin niederschlug. Aus der Gewichtszunahme, vermindert um das Gewicht des absorbierten Ammoniaks, ließ sich der Partialdruck des Wasserdampfes ( $P_{H_2O}$ ) und damit auch das Gesamtvolume des Gasgemisches nach der Zersetzung leicht berechnen. Die folgende

Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder. K bedeutet das Konzentrationsverhältnis von Wasserdampf zu Wasserstoff.

I. Trockenes Ammoniak		II. Feuchtes Ammoniak			K
Umsetzung %	Zeit Sek.	Umsetzung %	Zeit Sek.	$P_{H_2O}$	
69,6	3,36	53,7	0,79	0,02	0,02
62,0	1,82	51,0	0,71	0,03	0,04
50,0	0,81	44,3	0,51	0,02	0,03
44,8	0,52	58,7	0,95	0,05	0,06
44,3	0,51				
38,9	0,37				
34,7	0,26				

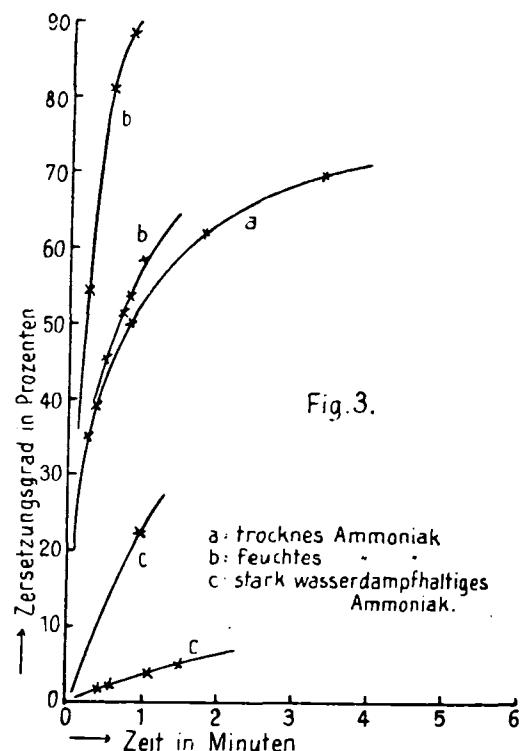
III. Stark wasserdampfhaltiges Ammoniak			
Umsetzung %	Zeit Sek.	$P_{H_2O}$	K
22,4	0,97	0,18	0,64
1,7	0,49	0,45	35
2,1	0,6	0,54	36
4,8	1,5	0,27	5,2

Die unter I. gegebenen Zahlen sind diejenigen, welche erhalten wurden, nachdem trockenes Ammoniak während mehrerer Tage auf die Scherben eingewirkt hatte und nachdem mehrere hintereinander unternommene Messungen zeigten, daß eine merkliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr stattfand. Bei der zweiten Versuchsreihe (II.) war die Wasserdampfkonzentration zu gering, um eine Oxydation des Eisens zu bewirken. K bedeutet hier das Verhältnis der Partialdrucke von Wasserdampf zu Wasserstoff. Die erhaltenen Daten stehen mit den bei trockenem Ammoniak gefundenen Zahlen in befriedigender Übereinstimmung, so daß hier ein deutlich wahrnehmbarer Einfluß auf die Ammoniakzersetzung noch nicht zu konstatieren ist. Es ist sogar bei den Versuchen mit geringem Wasserdampfgehalt die Zersetzungsgeschwindigkeit ein wenig größer als bei den Versuchen mit ganz trockenem Ammoniak. Dieser Unterschied ist aber wohl nur einer erneuten geringen Eisenabscheidung zuzuschreiben.

Ein ganz anderes Bild erhält man, wenn man die Zahlen der Reihe III. mit denen der Reihe I. vergleicht. Bei dem ersten hier angeführten Versuch hat das Mischungsverhältnis ( $K = 0,64$ ) gerade die Zahl überschritten, bei der nach den Untersuchungen Wöhlers (s. obenstehende Tabelle) bei der Versuchstemperatur von  $700^{\circ}$  Metall und Oxyd nebeneinander existieren können. Hier muß also Oxydation des Eisens eintreten. Die Zersetzung geht hier schon merklich langsamer vor sich; bei den darauffolgenden Messungen, bei denen alles Eisen zweifellos oxydiert ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit auf sehr kleine Werte gesunken. Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven zeigen die erhaltenen Ergebnisse wohl am anschaulichsten. Die angegebenen Zeiten haben hier nicht dieselbe absolute Bedeutung, wie bei den Versuchen mit der Porzellanbirne, wo wir einen wohldefinierten Reaktionsraum von überall gleicher Temperatur hatten, sondern sie sind die Zeiten, die jedes Ammoniateilchen in einem Raum von 100 ccm bei der Strömung verweilt; sie dienen also lediglich dazu, einen Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeit, auf den es ja hier ausschließlich ankommt, durchführen zu können.

Den Geschwindigkeitsabfall kann man aus den erhaltenen Daten wenigstens angenähert berechnen. Es wurde bei stark wasserdampfhaltigem Ammoniak in 1,5 Minuten eine Zersetzung von etwa 5 % erreicht. Wenn wir nun, was bei kleinen Zersetzungsgraden sicher angenähert zutrifft, annehmen, daß die Reaktion nach der ersten Ordnung vor sich geht, spielt die Verdünnung des

Ammoniaks durch Wasserdampf auf die prozentische Umsetzung keine Rolle. Wir dürfen also in diesem Falle die aus der Kurve für trockenes Ammoniak abzulesende Zeit für 5 % Zersetzung = 0,04 Minute direkt zum Vergleich heranziehen. Es würde sich auf diese Weise er-



geben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit auf beinahe den vierzigsten Teil gesunken ist. Es ist ohne weiteres klar, nachdem erkannt worden ist, worauf der Einfluß des Wasserdampfes meistens beruht, daß die Größe dieses Einflusses sehr verschieden sein wird, je nach der Intensität der katalytischen Wirksamkeit des sich in der reduzierenden Atmosphäre abscheidenden Eisens. Das ergibt sich schon aus den folgenden Versuchen.

Durch Abkühlung der Wasserwaschflasche sank der Wasserdampfgehalt des Ammoniaks. Bei Wasserdampfpartialdrucken von 0,02 bis 0,3 wurden wieder bei 700° Messungen gemacht. Die jetzt beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten hatten nicht nur die vor der Oxydation des Eisens gemessene Größe wiedererlangt, sondern waren noch ganz erheblich gestiegen. Diese auf den ersten Blick überraschende Tatsache läßt sich wohl dadurch erklären, daß das durch Reduktion des Oxyds von neuem entstandene Eisen sich anfangs noch in einer oberflächenreicherem, feiner verteilten Form befindet, die es im Laufe der Zeit bei der hohen Temperatur wohl wieder einbüßen wird.

Bei erneutem Ansteigen der Wasserdampf-Konzentration trat, nachdem K den Gleichgewichtswert überschritten hatte, wieder der steile Abfall in der Zersetzungsgeschwindigkeit ein. (S. folgende Tabelle.)

#### IV.

Zersetzung %	Zeit Sek.	$P(H_2O)$	K
54,2	0,26	0,05	0,03
88,2	0,78	0,10	0,08
80,9	0,51	0,3	0,2
3,7	1,08	0,5	14,2

Es bleibt jetzt noch übrig, den Einfluß von Salzsäuregas auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniak zu untersuchen. Nach unserer Feststellung, daß Reduktion zu Eisen oder Oxydation des Eisens die Ursache der Unterschiede ist in den Zersetzungsgeschwindigkeiten zwischen trockenem und stark wasserdampfhaltigem Ammoniak, liegt eine Erklärung für die Wirkung der Salzsäure sehr nahe. Wird durch die Reduktion des sich zersetzen Ammoniaks metallisches Eisen ausgeschieden, so bildet dieses mit der Salzsäure Eisenchlorid, das bei den hohen Temperaturen als Dampf mit fortgeht. In Gegenwart von Salzsäure ist also die Entstehung von katalysierendem, metallischem Eisen unmöglich.

Die in der Einleitung zitierten Verfahren nach Ostwald, sowie die vielen Riedelschen Patente, bei denen durch Bildung von Salzsäure in der heißen Zone des Generators eine Mehrausbeute von Ammoniak erzielt werden soll, veranlassen uns, nunmehr Versuche an Koks zu machen, um die hierbei in Frage kommenden Verhältnisse etwas näher kennenzulernen. Es wurde zunächst die Zersetzung von Ammoniak an Koks untersucht. Es wurde das schon bei den letzten Versuchen über den Wasserdampfeinfluß benutzte Porzellanrohr dieses Mal mit ungefähr erbsengroßen Koksstückchen gefüllt, die den ganzen heizbaren Teil des Rohres ausfüllten (40 g Koks).

Nun wurden Zersetzungsmessungen von trockenem Ammoniak in dieser Röhre vorgenommen. Sie zeigten den zu erwartenden Verlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg stetig an. Es ist anzunehmen, daß sich an dem Koks sehr viel leichter Eisen abscheidet als am Porzellan. Schon beim Kochen mit Salzsäure kann man leicht beträchtliche Mengen von Eisen herauslösen, was beim Porzellan nicht möglich ist. Es wurden 10 g von feinem mahlenem Koks etwa drei Stunden mit starker Salzsäure gekocht; aus dieser Lösung konnten mit Ammoniak 0,07 g  $Fe_2O_3$  ausgefällt werden. Das Eisen liegt wohl zum größten Teil in dem Koks in einer leichter angreifbaren Form vor als im Porzellan. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Zersetzung von trockenem Ammoniak an Koks bei 700°.

Zersetzung %	Zeit Sek.	Zersetzung %	Zeit Sek.	Zersetzung %	Zeit Sek.	Zersetzung %	Zeit Sek.
73,0	4,43	68,4	2,05	74,4	2,7	83,2	4,77
72,1	4,29	61,4	0,87	73,0	1,9	74,1	0,60
66,3	2,81	74,3	3,11	68,0	1,0	77,2	1,15
64,0	1,7	78,7	6,9			65,1	0,34
58,0	10,6						
55,4	0,75						

Nachdem die Zersetzungsgeschwindigkeit einen ziemlich konstanten Wert angenommen hatte (vorstehende Tabelle, IV. Versuchsreihe), wurde der Ofen ausgeschaltet und nach dem Abkühlen auch der Ammoniakstrom abgestellt. Mit Stickstoff wurde die Röhre bei etwa 200° ausgespült. Das Austreiben des Ammoniaks nahm lange Zeit in Anspruch. Noch nach zwei Stunden konnte man, trotzdem der Stickstoffstrom ziemlich lebhaft war, deutlich am Geruch erkennen, daß immer noch merkliche Mengen Ammoniak mitgeführt wurden. Ein deutliches Zeichen, daß der Koks Ammoniak in großen Mengen absorbiert hatte, was bei seiner porösen Beschaffenheit weiter nicht wundernehmen kann. Um das Austreiben des Ammoniaks zu beschleunigen, wurde die Temperatur auf etwa 400° gesteigert. Nachdem der Koks zur Genüge von Ammoniak befreit war, wurde Chlorwasserstoff, welcher im Kippsschen Apparat aus Ammoniumchlorid und Schwefelsäure entwickelt wurde, durch das Reaktionsrohr geleitet, während die Temperatur allmählich wieder auf 700° gesteigert wurde. Das Rohrende an der Austrittseite der Gase wurde gut gekühlt, damit das entstehende Eisenchlorid

sich dort abscheiden konnte. Während der Zeit von etwa drei Stunden strömte bei  $700^{\circ}$  Chlorwasserstoff durch die Röhre. Nach dem Erkalten konnte man an der gekühlten Stelle der Röhre einen deutlichen, mischfarbenen Beschlag wahrnehmen, der in der Hauptsache aus Ammonchlorid bestand. Er wurde mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser herausgelöst. Die Lösung wurde abfiltriert. Eine kleine Probe des Filtrats zeigte intensive Berliner-Blau-Reaktion. Die Lösung wurde dann zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt. Es zeigte sich bald der bekannte rotbraune Eisenhydroxydnerdschlag. Dieser wurde filtriert, ausgewaschen, geglüht und dann gewogen. Es ergab sich, daß  $0,021\text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0,014\text{ g Fe}$  abdestilliert waren. Nun hatten wir aus  $10\text{ g}$  feinzerstoßenem Koks durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit starker Salzsäure  $0,07\text{ g Fe}_2\text{O}_3$  herauslösen können. Man durfte also annehmen, daß durch die Einwirkung des gasförmigen Chlorwasserstoffs nur ein kleiner Bruchteil des in dem Koks vorhandenen Eisens überdestilliert war. Der Chlorwasserstoff hatte wahrscheinlich in der Hauptsache die Oberfläche der Koksstückchen angegriffen. Die Reaktion war noch nicht genügend in die Tiefe gedrungen. In seiner schon oben erwähnten Notiz über den Angriff von Silicaten durch einige Gase bemerkt v. W a r t e n b e r g , daß beim Durchleiten von Chlor durch ein mit frischen Porzellanscherben gefülltes, innen glasiertes Porzellandrohr ein Überdestillieren von Eisenchlorid nachgewiesen werden konnte. Aber auch hier wird die Beobachtung gemacht, daß trotz öfteren Ausglühens im Chlorstrom die Eisenchloridbildung immer wieder ungeschwächt auftritt, was dadurch zu erklären ist, daß die Reaktion durch Diffusion allmählich in die Tiefe dringt; dieser Vorgang braucht nun sehr viel Zeit. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse nun auch wohl bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Koks.

Die nun folgenden Ammoniakzersetzungsmessungen — die Salzsäure war vorher bei  $300^{\circ}$  durch Stickstoff ausgetrieben worden — zeigten die Richtigkeit unserer Annahme. Zu Anfang hatten die Zersetzungsgeschwindigkeiten kleinere Werte als vor der Behandlung mit Salzsäuregas. Das vorher an der Oberfläche abgeschiedene Eisen war wohl in der Hauptsache als Chlorid abdestilliert. Ein rasches Ansteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit bei den weiteren Versuchen ließ darauf schließen, daß sich von neuem Eisen abschied. Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Messungsergebnisse in einem Zeitraum von vier Tagen.

Zersetzung %	Zeit Sek.	Zersetzung %	Zeit Sek.	Zersetzung %	Zeit Sek.	Zersetzung %	Zeit Sek.
42,0	1,2	76,0	2,7	68,5	0,31	69,0	0,16
49,3	1,74	78,9	0,8	73,5	0,42	75,8	0,22
54,7	2,76	78,9	0,8	78,9	0,54	80,9	0,32
				82,1	0,81	87,9	0,75
				87,1	2,7	89,3	1,65
						92,2	14,7

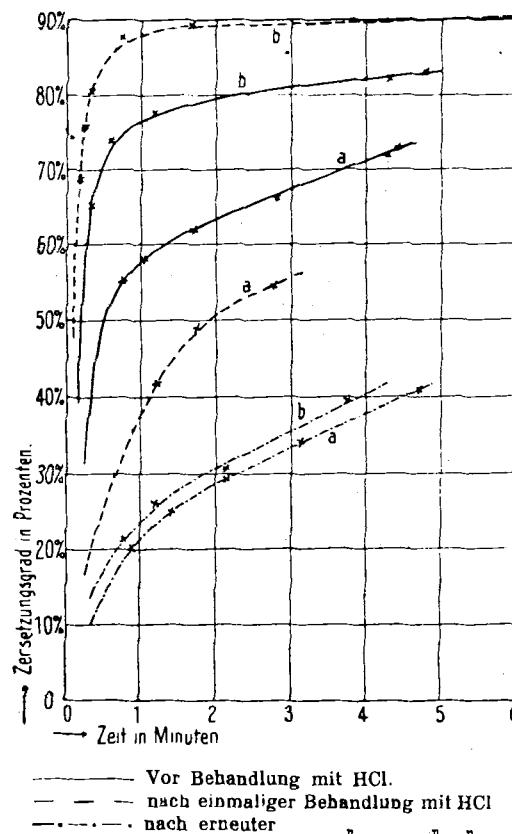
Die Zersetzungsgeschwindigkeit hatte nicht nur die Werte vor der Behandlung mit Chlorwasserstoff erreicht, sondern sie bei weitem überflügelt. Der Grund hierfür ist in einer erneuten Eisenabscheidung zu sehen. Es wurde nun die Behandlung des Kokses mit Chlorwasserstoff bei  $700^{\circ}$  wiederholt, und zwar diesmal für eine Dauer von zwölf Stunden. Der an der kalten Wandung entstandene Beschlag wurde wieder auf Eisen geprüft. Die Ausbeute an Eisen betrug diesmal  $0,14\text{ g}$ . Im ganzen waren aus den  $40\text{ g}$  Koks also  $0,154\text{ g}$  fortdestilliert, während durch Kochen mit Salzsäure aus einer entsprechenden Menge

Koks  $0,196\text{ g}$  Eisen herausgelöst worden waren. Es ist auch diesmal nicht alles Eisen fortdestilliert, aber immerhin ungefähr zehnmal so viel wie beim ersten Male. Diese Abnahme des Eisengehalts machte sich bei erneuten Zersetzungsversuchen sehr deutlich bemerkbar. Die Zersetzungsgeschwindigkeit zeigt einen erheblich größeren Abfall als das erstmal. Die folgende Tabelle zeigt die hierbei erhaltenen Resultate.

Zersetzung %	Zeit Sek.	Zersetzung %	Zeit Sek.
20,3	0,86	21,6	0,77
25,1	1,41	26,3	1,19
29,4	2,15	30,9	2,17
34,0	3,12	39,8	3,75
41,1	4,72		

Fig. 4 veranschaulicht die bei den Zersetzungsversuchen an Koks erhaltenen Ergebnisse. Sie zeigen deutlich, daß die Rolle des Chlorwasserstoffs bei der Ammoniakzersetzung in erster Linie in seiner Einwirkung auf durch Reduktion entstandenes Eisen besteht. In Gegenwart von Chlorwasserstoff kann sich Eisen, das die Ammoniakzersetzung katalytisch beschleunigt, nicht abscheiden.

Fig. 4.



Auf Grund dieser Ergebnisse darf man als sicher ansehen, daß die in der Einleitung angeführten Verfahren, durch Wasserdampf- oder Chlorwasserstoffeinwirkung im Generator die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen, mindestens zum großen Teil dadurch zu erklären sind, daß Wasserdampf sowohl wie Chlorwasserstoff die Abscheidung metallischen Eisens verhindern und so das einmal gebildete Ammoniak vor schneller Zersetzung schützen. Sowohl Kohlen und Koks, wie auch die Wände des Generators enthalten Eisenverbindungen, aus denen durch Reduktion metallisches Eisen gebildet werden kann. H. S a l m a n g gibt in seiner Arbeit (s. oben) auch an, daß Zuschlüsse von Calciumcarbonat oder Calciummoxyd

bei der Entgasung die Ammoniakausbeute erhöhen, während Zuschläge der entsprechenden Eisenverbindungen den entgegengesetzten Erfolg haben. Auch diese Tatsache ist jetzt klar. Ob nun eine Mehrausbeute an Ammoniak auch noch dadurch bedingt ist, daß der primäre Prozeß der Ammoniakbildung aus den Brennstoffen durch Wasser- oder Chlorwasserstoff begünstigt wird, ist eine Frage, die durch die Ergebnisse dieser Arbeit nicht beantwortet wird. Es ist immerhin möglich, daß der Stickstoff in den Brennstoffen in Verbindungen vorliegt, die, ähnlich wie die Aminosäuren, durch Wasser und Säure hydrolysiert werden.

#### Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluß von Wasserdampf sowie von Chlorwasserstoff auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniak bei hohen Temperaturen untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß bei der Zersetzung trockenen Ammoniaks in Porzellanbirnen die Zerfallsgeschwindigkeit im Laufe der Versuche stark ansteigt, und daß dieses Ansteigen parallel geht einer Abscheidung von metallischem Eisen auf der Porzellanwand, die hervorgerufen wird durch die reduzierende Wirkung des zerfallenen Ammoniaks. Wasserdampf verhindert bei genügender Konzentration die Eisenabscheidung. Er hemmt dadurch die Zersetzung, die durch das Eisen beschleunigt werden würde. Ähnlich wirkt Salzsäuregas, das bei der hohen Temperatur mit dem Eisen flüchtiges Eisenchlorid bildet. Zersetzungsversuche an Koks zeigen, daß der Zerfall des Ammoniaks in dem Maße langsamer wird, wie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff das im Koks enthaltene Eisen fortdestilliert. Es wird damit wahrscheinlich gemacht, daß die Erhöhung der Ammoniakausbeute bei der Vergasung und Entgasung von festen Brennstoffen bei Gegenwart von Wasserdampf oder Chlorwasserstoff im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß die Bildung metallischen Eisens verhindert wird, das seinerseits die Ammoniakzersetzung stark katalytisch beschleunigen würde.

Herrn Professor Bodenstein danke ich bestens für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse bei ihrer Ausführung.

[A. 132.]

#### An die Nomenklaturkommission der deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin.

Von D. VORLÄNDER, Halle.

(Eingeg. 27.9. 1925.)

Die Veröffentlichung der Vorschläge der Kommission in der Zeitschrift f. angew. Chemie gibt mir Anlaß, auf folgende Worte hinzuweisen, die im Unterricht besonders störend wirken:

1. **A m m i n**: Sowohl in der neuen Ausgabe von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, als auch in weit verbreiteten Lehrbüchern hat man Werner's Namengebung, Ammine für Ammoniakkomplexe aufgenommen. Ich bitte dringend, dieses Wort Ammin aus Hand- und Lehrbüchern, Zeitschriften und auch aus dem Chemischen Centralblatt verschwinden zu lassen. Was **A m i n e** sind, mit einem m, wird man dem Anfänger allenfalls klar machen können, doch muß diesem unverständlich bleiben, warum wissenschaftlich so gänzlich verschiedene Dinge, wie die Ammoniakkomplex-Verbindungen, ebenso bezeichnet werden; zwei m kann man beim Sprechen nicht immer kenntlich machen. Daß wir in Sulfiden und Sulfiten oder in Chloriden und Chloriten bereits eine ähnliche, sprachlich törichte, Kollision haben, sollte

uns Chemiker nicht anregen, das Wort Ammin neben Amin in Literatur und Lehrbetrieb aufzunehmen.

Wenn der Ausdruck Ammoniakkomplex zu lang oder sonst nicht geeignet erscheint, so schlage ich dafür das Wort **Ammon**, im Plural **Ammons** vor: z. B. Ammons sind Zinkammonsulfat, Kupferammonsulfat; das Diammon läßt sich auch gut zu einem Monoammon abbauen, und ein Calciumhexammon abscheiden. Eine Verwechslung von Ammonen mit Ketonen ist wohl ausgeschlossen. Aber, so wird man einwenden: gerade der Unterschied zwischen Ammoniak- und Ammoniumverbindungen sollte durch das Wort Ammin betont werden; wird man nun nicht Ammons und Ammoniumverbindungen verwechseln? Ich sehe hier keine Schwierigkeit. Beide Worte können bei ein und derselben Verbindung zutreffen: Salmiak kann als Ammonhydrochlorid und auch als Ammoniumchlorid reagieren. Der Unterschied kommt mit beiden Worten hinreichend zum Ausdruck.

Wer diesem Vorschlag nicht zustimmt, der muß versuchen, ganz neue Worte zu erfinden. Er wird bald merken, daß es recht schwer fällt, altbekannte Dinge ganz fremdartig zu benennen.

2. Die Amine haben außer den Amminen noch andere Konkurrenten, das sind die **Basen**, die vielen **Stickstoffbasen**, **Tertiärbasen** usw., die keine Basen sind. Man wird vergeblich versuchen, in der Literatur hier sogleich Wandel zu schaffen und die Dinge einfach zu nennen, wie sie sind, nämlich ehrliche **Amine** mit einem m. Die Stickstoffbasen und die falschen basischen Eigenschaften sind leider sehr eingewachsen in den chemischen Sprachgebrauch, denn sie stammen ja aus der älteren Zeit, da Basen und Säuren noch Salze gaben ohne Wasseraustritt. Immerhin wird man im Chemischen Centralblatt, in der neuen Auflage von Beilsteins Handbuch und in Lehrbüchern der organischen Chemie die zahllosen, früher verzeichneten Stickstoffbasen und Nitrilbasen streichen und dafür Amine (primäre, sekundäre, tertiäre) oder, wenn wirklich Basen, Nitrile u. a. dabei sind, als Überschrift zusammenfassend **Stickstoffverbindungen** setzen können. Das ist wenigstens zutreffend. Bei der vorherrschenden Neigung, vielen Verbindungen, die es kaum verdienen, ein -inum oder -onum anzuhängen, versinken die wesentlichen Grundlagen alles chemischen Geschehens, das mit Additionsvorgängen und mit der Natur der Addukte verknüpft ist, in Nichtachtung und Unkenntnis.

Da aminische und basische Eigenschaften auseinander gehalten werden müssen, die aminischen aber mindestens ebenso allgemein bedeutsam sind wie die basischen Äußerungen, so habe ich früher<sup>1)</sup> den Mut gehabt anzuregen, die Worte **A m i n** und **a m i n i s c h** zu verallgemeinern und auch auf ähnliche Verbindungen anderer Elemente zu übertragen, z. B. O-Amine im Äther, Dimethylpyron, Wasser u. a., S-Amine in den Thioäthern usw. Inzwischen bin ich jedoch bescheidener geworden und würde es schon für einen gewaltigen Fortschritt halten, wenn wenigstens die Stickstoffbasen im Sinne von N-Aminen verschwinden, und wenn z. B. ein Patentverfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe sich in ein Verfahren zur Darstellung aminischer Farbstoffe verwandelt. Es gibt auch echte basische Farbstoffe!

3. Nicht minder schlimm steht es mit den Bezeichnungen **Chlorhydrat** für **Hydrochlorid**, **Bromhydrat** für **Hydrobromid**, **Jodhydrat** (seltener!) für **Hydrojodid** usw. Auch hier müssen wir

<sup>1)</sup> J. prakt. Ch. (2) 87, 84 [1913].