

## Flüchtigkeit.

Bei der Destillation der nach Ebler und Fellner gewonnenen, rasch von Chlorwasserstoff annähernd oder vollständig (in einem Teil der Versuche sogar bis zu einem geringen Gehalt an Silbersilicat) befreiten Lösungen bei Innentemperaturen von 15–26° an der Hochvakuum-Pumpe wurde ohne Zwischenschaltung eines Kühlers ein aus zwei Glaszylindern zusammengesetztes Kondensationsgefäß in Kältemischung angewandt. An der Kondensationsstelle (1 cm unter dem Spiegel der Kältesole) wurde jedesmal ein Ring von Gallerteflöckchen deutlich bemerkbar. Sie wurden so gut wie möglich durch häufiges Anschütteln mit Wasser zum Destillat gespült, das wir in Platinschalen abdampften. Den Rückstand unterwarfen wir der Behandlung mit Flußsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, um den Gewichtsverlust zu bestimmen. Die zur Destillation angewandten Mengen Kieselsäure betragen je etwa 2½ g, die verflüchtigten Mengen beliefen sich auf 0,6, 0,8, 2,9 und 4,3 mg.

Diese Versuche, deren Fortsetzung beabsichtigt ist, zeigen eine geringe Flüchtigkeit, die der Mono-kieselsäure bei niedriger Temperatur eigen ist<sup>12)</sup>.

447. K. A. Hofmann und Fridolin Hartmann:  
Über die Bedingungen zum Angriff von Metallen durch Chlorwasserstoff und Ammoniumhalogenide.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 7. Oktober 1925.)

In der vorausgehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die außerordentlich starke Angreifbarkeit von Metallen durch Salmiakdampf behandelt und gezeigt, daß beim Durchströmen der Gase durch Drahtnetze dieselbe Menge Chlorwasserstoff in Form von Salmiak bei 250–350° am Kupfer 100-mal, am Nickel und Silber etwa 40-mal, am Eisen mindestens 5-mal so wirksam ist als wie im freien Zustande.

Dabei wurde die Wirksamkeit bestimmt durch Messen der entwickelten Wasserstoffmenge, die der Chlorierung des Metalles äquivalent sein muß nach:  $\text{Me} + \text{HCl} = \text{MeCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ .

Beurteilt man die Säurenatur eines Stoffes nach seiner Fähigkeit, unter vergleichbaren Bedingungen Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, dann muß man den Salmiak als Dampf für eine viel stärkere Säure erklären als den gasförmigen Chlorwasserstoff und folgern, daß die Säurestärke des letzteren gegen Kupfer durch äquimolekulare Mengen Ammoniak, wie sie der Salmiakdampf enthält, bis zum 100-fachen, nach unseren neuesten Bestimmungen sogar bis zum 140-fachen Betrag gesteigert werden kann.

Dies ist nach unserer früheren Darlegung nicht verständlich. Zwar läßt sich der stoffliche Umsatz rein formal richtig wie bisher beschreiben:

<sup>12)</sup> Die vor kurzem von R. Anschütz und K. Riepenkröger, B. 58, 1734 [1925], veröffentlichte Mitteilung schreibt die bekannte Flüchtigkeit der Borsäure nur der in der Hitze entstehenden Meta-Säure zu, während nach früheren Bestimmungen Tschijewskis (Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. I, Abt. 3, S. 425) die Borsäure schon bei 15–17° beträchtlich flüchtig ist.

<sup>1)</sup> B. 58, 808 [1925].

$\text{Cu} + [\text{NH}_4]\text{Cl} = [\text{NH}_3\text{Cu}]\text{Cl} + \text{H}$ , d. h. im Ammoniumchlorid wird Wasserstoff durch Kupfer verdrängt unter Bildung von Amminocuprochlorid; aber man darf daraus nicht entnehmen, daß der Salmiak als Ammoniumchlorid mit dem Kupfer reagiert, denn eine solche Reaktion müßte Energie verbrauchen und könnte deshalb bei derselben Temperatur nicht energischer verlaufen als die Energie abgebende Reaktion von freiem Chlorwasserstoff mit dem Kupfer.

Diese gibt 1.  $\text{Cu} + \text{HCl}_{\text{gas}} = \text{CuCl} + \text{H} + 13.4 \text{ Cal.}$ , wogegen 2.  $\text{Cu} + \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{fest}} = \text{NH}_3\text{CuCl} + \text{H}$  um die Dissoziationsarbeit von  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl} - 42 \text{ Cal.}$  weniger und um die Bindungswärme<sup>2)</sup> von  $\text{NH}_3$  an  $\text{CuCl} = B$  mehr Wärme liefern würde, so daß die Reaktionswärme von 2 nämlich  $B - 28.6$  ein negativer Wert sein müßte, da  $B$  etwa 17 Cal. beträgt.

Wie wir zeigen werden, reagiert der Salmiak keinesfalls als solcher, sondern stets in Form seiner Dissoziationsprodukte  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  mit dem Kupfer, so daß durch die von außen zugeführte Wärme die Spaltungsarbeit am Salmiak gedeckt wird. Damit wird der Vorgang 3.  $\text{Cu} + \text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_3\text{CuCl} + \text{H}$  um 42 Cal. positiver und die Reaktionswärme  $= 13.4 + B$ , mithin um  $B$  größer als die Reaktionswärme von  $\text{Cu} + \text{HCl}$ -Gas nach 1.

So ist es thermochemisch zwar verständlich, daß bei denselben Temperaturen der Salmiakdampf das Kupfer energischer angreift als der Chlorwasserstoff, aber die von uns nachgewiesene Überlegenheit des ersteren um das etwa 140-fache ist viel zu groß, um rein thermochemisch erklärt zu werden.

Dies gelingt erst, wenn man die im Vergleich zum Chlorwasserstoff viel größere Adsorbierbarkeit des Salmiakdampfes in Rechnung stellt. Es ist vorauszusehen, daß ammoniak-affine Metalle, wie besonders das Kupfer, den Chlorwasserstoff zusammen mit dem Ammoniak viel stärker adsorbieren werden als ersteren für sich allein, und daß das Adsorbat  $\text{Cu} \dots \text{NH}_3, \text{HCl}$  nicht so leicht reaktionslos wieder thermisch dissoziieren wird als  $\text{Cu} \dots \text{HCl}$ .

In später ausführlich zu beschreibenden Versuchen stellten wir fest, daß Kupfer, bevor die  $\text{H}_2$ -liefernde Umsetzung sich einstellt, so beträchtliche Mengen Gas aus dem Salmiakdampf adsorbiert, daß die Temperatur-Ausdehnungs-Kurve eine sehr deutliche Richtungsänderung erfährt. Stets geht, auch in Gemengen mit Kupferpulver, der chemischen Reaktion die Verdampfung des Salmiaks und die Adsorption des Dampfes am Kupfer voraus.

Auch an allen anderen, ammoniak-affinen Metallen wird Salmiakdampf stark adsorbiert, desgleichen an Glas, was sekundär zu starken Verätzungen der Glaswände führt, wobei Wasser und Ammoniak austreten. Auf solchen Adsorptions-Erscheinungen beruhen wohl zum Teil die widersprechenden Angaben des Schrifttums über die Dichte bzw. den Dissoziationszustand des Salmiakdampfes. Dieser kann infolge Adsorption an den Gefäßwänden zu klein erscheinen, und wir nehmen im Hinblick auf die hinlängliche Übereinstimmung der Verdampfungswärme des Salmiaks mit seiner Bildungswärme aus  $\text{HCl}$ -Gas +  $\text{NH}_3$ -Gas an, daß der Salmiakdampf bei den für uns in Betracht kommenden Temperaturen von  $270 - 330^\circ$  mindestens weitgehend dissoziiert ist.

<sup>2)</sup> W. Biltz, Z. a. Ch. **119**, 1111 [1921].

Damit geben wir unsere früher geäußerte Ansicht, daß die undissoziierten Salmiak-Moleküle mit dem Kupfer reagieren, auf und setzen statt dessen als reaktionsfähiges System ein Adsorbat, dem wir die allgemeine Formel  $\text{Cu} \dots \text{NH}_3, \text{HCl}$  erteilen, ohne damit entscheiden zu wollen, in welchem stöchiometrischen Verhältnis  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  am Kupfer adsorbiert werden. Es ist zwar wahrscheinlich, daß dies im einfachen Verhältnis 1:1 geschieht, aber im Hinblick auf die von Troost<sup>3)</sup> beschriebenen Verbindungen  $\text{HCl}, 4\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}, 7\text{NH}_3$  ließen sich auch kompliziertere Systeme annehmen.

Alle Umstände, welche die Adsorption von  $\text{HCl}$ -Gas bzw. von  $\text{HCl}$ -Gas +  $\text{NH}_3$ -Gas in unserem Temperaturbereiche von 270 bis 330° begünstigen, befördern damit auch die den Wasserstoff liefernde Reaktion in auffälliger Weise.

Strömt der Salmiakdampf im langsamen, trockenen  $\text{CO}_2$ -Strom durch ein Kupfergazenetz von begrenzter Oberfläche, so wächst für dieselbe Menge Salmiak die  $\text{H}_2$ -Ausbeute mit der Konzentration des Dampfes, also mit  $[\text{NH}_3]$  und  $[\text{HCl}]$  bis zu 26% der nach:  $\text{Cu} + \text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_3\text{CuCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$  möglichen Menge.

Beimischung von  $\text{NH}_3$ -Gas zum  $\text{CO}_2$ -Strom erhöht die Konzentration  $[\text{NH}_3]$  und befördert damit die Adsorption sowie die hierdurch ermöglichte Reaktion, besonders auffällig bei niederen Konzentrationen des Salmiakdampfes.

Der Dampf von salzsaurem Anilin gibt unter denselben Bedingungen beträchtlich mehr  $\text{H}_2$  als der Salmiakdampf, nämlich bis zu 38% der berechneten Menge, weil das Anilin wegen seiner im Vergleich zum Ammoniak geringeren Diffusionsfähigkeit weniger leicht vom Kupfer in das abströmende Gas entweicht. Noch viel wirksamer ist das salzsaure *N*-Dimethyl-anilin. Strömt  $\text{HCl}$ -Gas unter denselben Bedingungen wie oben durch Kupfergaze, so erhält man wegen der mangelhaften Adsorption nur etwa 0.2% der berechneten  $\text{H}_2$ -Menge. Auffallenderweise wird diese im Bereich von 320–390° durch beigemengten Wasserdampf nicht erhöht, sondern entsprechend der damit verbundenen Verdünnung des  $\text{HCl}$ -Gases vermindert, obgleich wäßrige Salzsäure im Druckrohr bei 200° reines Kupferblech sehr beträchtlich angreift, wie wir früher<sup>4)</sup> gezeigt haben.

Die weitverbreitete Meinung, daß feuchter Chlorwasserstoff Metalle stärker angreife als trockener, ist somit hier nicht richtig, und es wird sich lohnen, ihren sonstigen Gültigkeits-Bereich zu ermitteln.

Auch Beimischung von verdampftem Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Diphenylamin befördern die Reaktion von  $\text{HCl}$ -Gas an Kupfergaze nicht. Dagegen wird diese ganz außerordentlich gefördert durch alle Stoffe, welche die Adsorption des  $\text{HCl}$  begünstigen, wie z. B. durch kleine Mengen Anilin, *N*-Dimethyl-anilin und insbesondere Ammoniak.

Enthält der Chlorwasserstoff auf etwa 15 Mol.  $\text{HCl}$  auch nur 1 Mol.  $\text{NH}_3$ , dann steigt die  $\text{H}_2$ -Ausbeute um rund das 100-fache (gegenüber reinem  $\text{HCl}$ -Gas) und um das 15-fache (gegenüber 1 Mol.  $\text{NH}_3$  im reinen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dampf). Die verhältnismäßig geringe Menge Ammoniak erhöht hier die Adsorbierbarkeit des Chlorwasserstoffs außerordentlich, indem zunächst ein Adsorbat  $\text{Cu} \dots \text{NH}_3, \text{HCl}$  entsteht. Hierdurch wird der Umsatz zu  $\text{NH}_3$ ,

<sup>3)</sup> C. r. 88, 578.    <sup>4)</sup> s. B. 58, 814 [1925].

$\text{CuCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2$  ermöglicht. Das so gebundene Ammoniak kann abermals Chlorwasserstoff fixieren und das Adsorbat neuerdings wie vorhin reagieren usw., so daß eine kleine Menge Ammoniak oder verwandter Amine schließlich unbegrenzte Mengen Chlorwasserstoff auf das Kupfer übertragen und damit HCl-Gas aktivieren könnten, wenn nicht ein Verlust an Amin durch thermische Dissoziation des Adsorbates und Eindiffundieren desamins in das abströmende Gas die Übertragung beschränken würde.

Außer durch adsorptionsfördernde Beimengungen kann man naturgemäß die Wirksamkeit von HCl-Gas gegen Cu steigern durch Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche, am einfachsten durch Verwendung von Kupferpulver an Stelle des Kupferdrahtnetzes. Dann verringert sich der vorhin gewaltige Unterschied zwischen der Wirksamkeit von Salmiakdampf und HCl-Gas so sehr, daß schließlich ersterer nur noch um etwa das 1.8-fache überlegen bleibt, was der Größenordnung nach mit den eingangs gezogenen thermochemischen Folgerungen übereinstimmt.

Wenn man den Salmiak nicht wie bisher unter dem Kupferdrahtnetz anbringt und zugleich mit diesem erwärmt, sondern wenn man ihn im Verhältnis von 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit 15 g-Atomen Cu-Pulver mischt und dann erhitzt, so tritt meßbare  $\text{H}_2$ -Entwicklung bei ziemlich derselben Temperatur wie vorhin, nämlich von  $270^\circ$  an auf, weil der Salmiak nur auf dem Wege der Verdampfung und Adsorption mit dem Kupfer reagiert. Aber durch die mehr als 100-fache Vergrößerung der Cu-Oberfläche wird die Gelegenheit zur Adsorption vollkommen, und deshalb hängt die  $\text{H}_2$ -Ausbeute hier nicht von der Schnelligkeit des Temperaturanstieges und damit von der Konzentration des Dampfes ab. Auch Durchströmen der Mischung während der Reaktion mit vergastem Ammoniumcarbaminat (Dampf =  $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ ) ändert die  $\text{H}_2$ -Ausbeute nicht merklich, weil bei den hier günstigsten Bedingungen die Adsorption von der Zusammensetzung des Gases [ $\text{NH}_{3\text{gas}}$ ], [ $\text{HCl}_{\text{gas}}$ ] weitgehend unabhängig wird. Durch die Gegenreaktion:  $2\text{CuCl} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$  wird aber die  $\text{H}_2$ -Ausbeute auf etwa 41% der theoretisch möglichen Menge begrenzt. Chlorwasserstoff gibt beim Durchströmen durch Cu-Pulver von  $200-320^\circ$  bis zu 23% der berechneten  $\text{H}_2$ -Ausbeute, mithin etwa 120-mal mehr als an der über 100-mal kleineren Oberfläche des Kupferdrahtnetzes und ca.  $\frac{3}{5}$  von der  $\text{H}_2$ -Ausbeute des Salmiaks.

Durch die große Oberfläche des Cu-Pulvers ist für das HCl-Gas die Adsorption hinreichend gesteigert, um dem Chlorwasserstoff die Bedingung zum chemischen Umsatz mit dem Kupfer nach Maßgabe seiner chemischen Energie zu bieten. Diese steht aber, wie eingangs erörtert wurde, hinter der des Salmiakdampfes noch um die Bindungsenergie von  $\text{NH}_3$  an CuCl zurück, und weil diese etwa 17 Calorien beträgt, steht die chemische Wirksamkeit von HCl-Gas am Cu-Pulver um etwa  $\frac{2}{5}$  hinter der von  $\text{NH}_3 + \text{HCl}_{\text{gas}}$ . Beimengungen von Anilin- oder Diphenylamin-Dampf zum HCl-Gas erhöhen am Cu-Pulver die  $\text{H}_2$ -Ausbeute nur wenig, weil eine Verstärkung der Adsorption hier eine viel geringere Bedeutung hat als an Kupfergaze mit kleinerer Oberfläche.

Somit beruht die Überlegenheit des Salmiakdampfes über den freien Chlorwasserstoff hinsichtlich der chemischen Einwirkung auf Kupfer zum größten Teil auf der viel stärkeren Adsorbierbarkeit des ersteren, und sie wird um so auffälliger, je kleiner die dargebotene Oberfläche des Kupfers ist.

Die besondere Adsorbierbarkeit des Salmiakdampfes am Kupfer beruht, wie schon erwähnt wurde, auf der Ammoniak-Affinität dieses Metalles. Demgemäß werden Metalle von kleiner Ammoniak-Affinität trotz größerer chemischer Energie im Salmiakdampf weniger  $H_2$  entwickeln als das Kupfer. Dies läßt sich am Zinn nachweisen, dessen Umsatz mit Chlorwasserstoff nach  $Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$  gibt + 37 Cal., mithin für  $1HCl = 18.5$  Cal., also erheblich mehr als für  $Cu + HCl = CuCl + \frac{1}{2}H_2$  mit + 13.4 Cal.

Trotz dieser größeren chemischen Energie gibt Zinnpulver mit Salmiak nur 9% der berechneten  $H_2$ -Ausbeute, während Kupferpulver unter denselben Bedingungen 41% liefert, weil letzteres eine viel größere Ammoniak-Affinität besitzt.

Sind aber die Adsorptions-Bedingungen dieselben bzw. genügend günstige, dann bestimmt, wie vorhin an  $HCl$ - $Cu$ -Pulver gegenüber  $NH_3 + HCl$ - $Cu$ -Pulver gezeigt wurde, nur noch die chemische Energie das Maß des Umsatzes. So gibt auch Ammoniumbromid mit  $Cu$ -Pulver 1.7-mal mehr  $H_2$  als Ammoniumchlorid, und Ammoniumjodid am  $Cu$ -Netz 2.6-mal mehr  $H_2$  als Ammoniumchlorid, weil die Bildungswärmen aus gasförmigem Halogenwasserstoff und Kupfer für  $CuBr = 21$  Cal., für  $CuJ = 23.5$  Cal., mithin größer sind als für  $CuCl = 13.4$  Cal., bei annähernd gleicher Bindungswärme von  $NH_3$  an das Cuprohalogenid.

Es wird demnach die Angreifbarkeit von Kupfer und wohl auch von anderen Werkmetallen durch Chlorwasserstoff sowie durch die Ammoniumhalogenide bei Temperaturen von  $270-390^\circ$  bestimmt 1. durch die Adsorption der vergasteten Stoffe am Metall und 2. durch die chemische Energie der Reaktion mit dem Metall; 1. wird bei beschränkten Oberflächen, wie sie praktisch stets gegeben sind, ausschlaggebend; 2. kann sich entscheidend erst bei Oberflächen geltend machen, die zur Adsorption genügen, weil 1. die Voraussetzung zu 2. gibt.

Unsere Salmiak-Kupfer-Reaktion bietet ein gutes Beispiel für die Vermittlung eines chemischen Vorganges durch adsorbierende Oberflächenkräfte.

### Beschreibung der Versuche.

#### I.

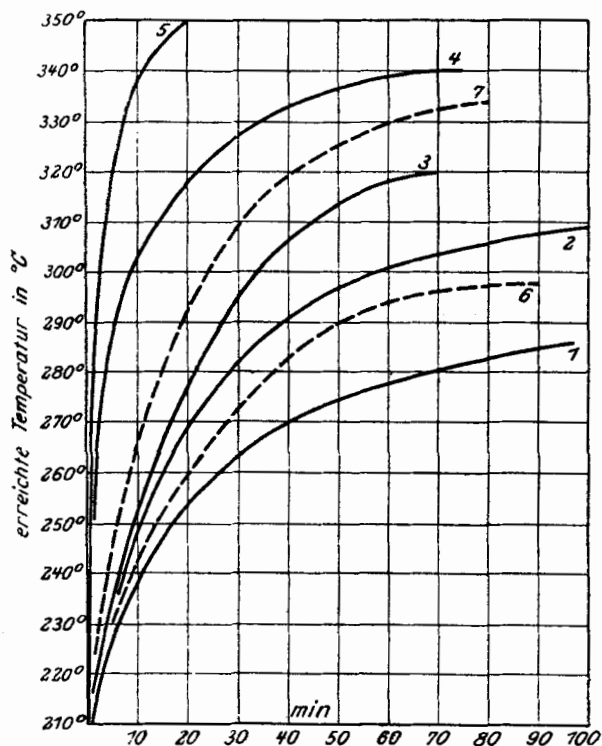
Um die Einwirkung von Salmiak auf Kupfer vorzuführen, erhitzt man ein Gemisch von 5 g Salmiak mit 12 g Kupferpulver im Reagierzylinder mit aufgesetztem Stopfen und Glasrohr über der Bunsen-Flamme. Es entweicht Wasserstoff, der sich zu schön gelber, grünblau gesäumter Flamme entzünden läßt. Die Größe der Flamme steigt mit der Temperatur der Mischung und fällt bei sinkender Temperatur sofort herunter, weil die zur Reaktion erforderliche Verdampfung des Salmiaks mehr Wärme verbraucht als die chemische Reaktion:  $Cu + HCl + NH_3 = NH_3CuCl + \frac{1}{2}H_2$  zu liefern vermag.

Mißt man die Ausdehnung von Salmiak und Kupferpulver in einer  $N_2$ -Atmosphäre bei langsam steigender Temperatur, so nimmt diese Ausdehnung einen regelmäßigen Verlauf bis etwa  $220^\circ$ , wo eine deutliche Verzögerung infolge der Verdampfung des Salmiaks und Adsorption des Dampfes am Kupfer einsetzt. Ab  $260^\circ$  wird die Ausdehnung merklich und ab  $270^\circ$  erheblich beschleunigt, weil bei  $260-270^\circ$  die  $H_2$ -Entwicklung deutlich wird. Diese wächst von  $271^\circ = 1$  gesetzt bis  $286^\circ = 20$ , bis  $290^\circ = 60$  usw. in einem mit

der Temperatur schnell steigenden Grade, weil die Dampfdruckkurve des Salmiak von  $270^{\circ}$  an wachsend beschleunigten Aufstieg nimmt.

## II. Umsetzung von Ammoniumsalzen und von Chlorwasserstoff an begrenzter Kupferfläche und demgemäß beschränkter Adsorption.

Ein Kupfergazenetz, Maschenzahl = 1020 pro 1 qcm, Gewicht 8 g, Länge 47 cm, Höhe 2.5 cm, zu enger Spirale gleichmäßig aufgerollt, diente in der früher<sup>5)</sup> abgebildeten Röhre als Wirkungsfläche für den darunter angebrachten Salmiak, dessen Dampf die Spirale ihrer Höhe nach durchdringen mußte, getrieben von einem langsamen, trockenem  $\text{CO}_2$ -Strom = 1 ccm  $\text{CO}_2$  in 20 Sekunden. Der Druck im Reaktionsraum war konstant



= 1 Atm., d. h. Druck Salmiakdampf + Druck  $\text{CO}_2$  = 1 Atm. Mit steigender Temperatur wächst der Dampfdruck des unter dem Kupfernetz (siehe loc. cit.) verdampfenden Salmiak und mit ihm die Konzentration seines Dampfes  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{HCl}]$  im Reaktionsraum, während Druck und Konzentration von  $\text{CO}_2$  dementsprechend abnehmen, weil ja Salmiakdampf +  $\text{CO}_2$  zusammen stets = 1 Atm. Druck geben.

Wird demnach die bei allen Versuchen gleiche Menge Salmiak = 1 g bei niedriger Temperatur verdampft, so kommt der Salmiakdampf mit dem

<sup>5)</sup> B. 58, 811 [1925].

dieser niederen Temperatur entsprechenden geringeren Partialdruck (und Konzentration  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{HCl}]$ ) zum Kupfer, als wenn er bei höherer Temperatur schneller verdampft wird.

Von der Verdampfungsweise des Salmiaks gibt die Zeichnung (S. 2471) ein Bild, in dem die Abszisse die zur Erreichung der in der Ordinate angegebenen Temperatur erforderliche Zeit enthält. Der jeweils herrschende Partialdruck des Salmiakdampfes läßt sich aus der Temperatur und dem hierfür bekannten Dampfdruck des Salmiaks abnehmen:  $250^\circ = 50$ ,  $270^\circ = 100$ ,  $290^\circ = 185$ ,  $310^\circ = 341$ ,  $330^\circ = 611$ ,  $338^\circ = 760$  mm Quecksilber.

Die stets bis zur vollkommenen Verdampfung des Salmiaks und zur Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung durchgeführten Versuche ergaben auf je 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 1. = 9, 2. = 22.5, 3. = 30.2, 4. = 54.4, 5. = 48.3 ccm  $\text{H}_2$  <sup>6)</sup> ( $0^\circ$  und 760 mm).

Da besondere Versuche mit Kupferpulver ergeben, daß die exotherm verlaufende chemische Reaktion des Adsorbates  $\text{Cu} \dots \text{NH}_3, \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_3\text{CuCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$  in unserem Temperaturbereich nach Geschwindigkeit und Ausmaß annähernd gleichbleibt, sind die ersichtlich sehr bedeutenden Unterschiede der  $\text{H}_2$ -Ausbeuten auf die von der Verdampfungsweise abhängige Adsorption zurückzuführen. Diese wächst mit steigendem Partialdruck des Salmiakdampfes im Reaktionsraum von Versuch 1 zu Versuch 4, und demgemäß wächst die Ausbeute an  $\text{H}_2$ , bis bei 5 infolge zu schneller Verdampfung des Salmiaks (Siedepunkt  $338^\circ$ ) der Dampf zu schnell über das Kupfer streicht und damit die Adsorption vermindert wird, was zu einem Rückgang der  $\text{H}_2$ -Ausbeute führt.

Um dem Salmiakdampf außer  $\text{CO}_2$  noch  $\text{NH}_3$  beizumischen, wurde der  $\text{CO}_2$ -Strom vor dem Zutritt zum Salmiak über Ammoniumcarbaminat<sup>7)</sup> (1.7 g) geleitet und dieses so erwärmt, daß von  $250^\circ$  an in obigen Versuchen bis zur vollkommenen Verdampfung von 1 g Salmiak das Carbaminat gleichmäßig verdampfte.

So wird der Salmiak, statt wie bisher in reinem  $\text{CO}_2$ , nunmehr in einem Gemisch von etwa 1 Vol.  $\text{CO}_2 + 2$  Vol.  $\text{NH}_3$  verdampft, wobei der Gesamtdruck wiederum = 1 Atm. beträgt.

Hierauf beziehen sich die gestrichelten Kurven 6 und 7 in voriger Zeichnung. Die  $\text{H}_2$ -Ausbeuten für 1 g Salmiak betragen bei 6. = 30.5, bei 7. = 31.8 ccm  $\text{H}_2$ . Vergleicht man diese Werte mit den obigen, in bloßem  $\text{CO}_2$ -Gas erzielten, also 6. = 30.5 mit 1. = 9 und 2. = 22.5 ccm  $\text{H}_2$ , so sieht man, daß bei niederen Temperaturen und niederem Partialdruck des Salmiakdampfes durch die  $\text{NH}_3$ -Zufuhr die  $\text{H}_2$ -Ausbeute bedeutend gesteigert wird, weil hier der Einfluß von  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{HCl}]$  beträchtlich wächst, was die Adsorption am Kupfer begünstigen muß.

Bei höheren Temperaturen (cf. 3 und 4 mit 7) und demgemäß hohem Partialdruck des Salmiakdampfes wird die durch  $\text{NH}_3$ -Zufuhr bewirkte Änderung der Funktion  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{HCl}]$  und der Adsorption weniger bedeutsam, und darum liegt für 7. die  $\text{H}_2$ -Ausbeute = 31.8 zwar über 3. = 30.2, aber unter 4. = 54.4. Ohne Salmiak, d. h. ohne Chlorwasserstoff, gibt der Dampf

<sup>6)</sup> Stets wurde in dem über Kalilauge aufgefangenen Gas  $\text{H}_2$  mittels der Chlorat-Pipette genau bestimmt, s. B. 58, 812 [1925].

<sup>7)</sup> Ammoniumcarbaminat hat bei  $59.4^\circ$  den Dampfdruck von 1 Atm. und ist als Dampf praktisch vollkommen dissoziiert nach  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ .

von 1.7 g Ammoniumcarbaminat bei 240–350° am Kupfernetz keine Spur H<sub>2</sub>-Gas, ein Beweis dafür, daß NH<sub>3</sub> sich nur mittelbar an der H<sub>2</sub>-Entwicklung beteiligt, und daß diese vom Säureteil des Ammoniumsalz-Dampfes herrührt.

Wie Versuch 4 angibt, beträgt für Salmiakdampf in CO<sub>2</sub>-Gas am Kupfernetz die größte H<sub>2</sub>-Ausbeute = 54.4 ccm H<sub>2</sub> auf 1 g Salmiak, das sind 26% der möglichen Menge nach  $\text{Cu} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3\text{CuCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ .

Ammoniumbromid in gleicher Weise wie bei Versuch 2 (= 22.5 ccm H<sub>2</sub> = 11% d. Th.) verdampft, gibt 26% der theoretischen H<sub>2</sub>-Menge und ist demnach unter gleichen Bedingungen der Erhitzung dem Salmiak überlegen, obwohl das Ammoniumbromid schwerer flüchtig ist als der Salmiak und sein demgemäß geringerer Partialdruck die Adsorption vermindert. Aber dieser Mangel wird überwogen durch die größere Energie der CuBr-Bildung = 21 Cal. aus Cu und HBr, gegen CuCl = 13.4 Cal. aus Cu und HCl.

Noch mehr gilt dies für Ammoniumjodid mit CuJ = 23.5 Cal. aus Cu und HJ. Dieses gibt 68% der theoretischen H<sub>2</sub>-Menge.

Salzsaures Anilin kann maximal 38% der theoretischen H<sub>2</sub>-Menge geben, mithin bedeutend mehr als der Salmiak = 26%, weil das Anilin langsamer aus dem Adsorbat in das vom Kontakt abströmende Gas hineindiffundiert als das Ammoniak, und dadurch für die Fixierung von HCl auf dem Kupfer länger zugegen bleibt.

Chlorwasserstoff, in derselben Weise wie vorhin die Ammoniumhalogenide durch das Kupfernetz getrieben, gibt bei 260–330° nur etwa 0.2% der theoretischen H<sub>2</sub>-Menge, und diese steigt auch bei 330–390° nur auf 0.6%, weil er viel weniger vom Kupfer adsorbiert wird als jene und somit seine chemische Energie nur sehr ungenügend entfalten kann, so daß er im Verhältnis 1:140 hinter dem Salmiak zurückbleibt.

Um festzustellen, ob Wasserdampf die Wirksamkeit von HCl-Gas gegen Kupfer beeinflußt, wurden zwei vergleichende Versuche ausgeführt.

1. Nachdem die Luft durch trockenes CO<sub>2</sub>-Gas verdrängt war, wurde das Silbersandbad (siehe unsere frühere Mitteilung, S. 811) geheizt, und als das Kupfergazenetz 320° erreicht hatte, dem CO<sub>2</sub>-Strom trockenes HCl-Gas beigemischt und durch das Netz geleitet, dessen Temperatur in 3 Stdn. bis 390° stieg. Die während dieser 3 Stdn. durch das Netz ziemlich gleichmäßig gedrungene HCl-Menge entsprach 3.93 g HCl, der aufgefangene H<sub>2</sub> = 7.3 ccm, mithin auf 3.6 g HCl erhalten 6.7 ccm H<sub>2</sub>.

2. Genau wie 1, aber unmittelbar vor das Reaktionsgefäß eingeschaltet ein Meßzylinder mit rauchender Salzsäure, der von dem CO<sub>2</sub>-Strom dauernd HCl-Gas zugeführt erhielt, nachdem das Kupfer 320° erreicht hatte. Während dessen Temperatur in 3 Stdn. bis 390° stieg, wurde die rauchende Salzsäure durch Erwärmen auf 110° gleichmäßig verdampft und durch das Kupfer geführt. Es waren übergegangen 7.39 g HCl und verdampft 5 ccm wäßrige Salzsäure, der aufgefangene H<sub>2</sub> = 5 ccm, auf 3.6 g HCl mithin erhalten 2.3 ccm H<sub>2</sub>.

Durch Wasserdampf wird demnach bei 320–390° die Wirksamkeit von HCl-Gas auf Kupfer nicht erhöht, sondern auf  $\frac{1}{3}$  vermindert. Schaltet man statt der wäßrigen Salzsäure in den HCl-CO<sub>2</sub>-Strom Methylalkohol ein, so wird die H<sub>2</sub>-Ausbeute nicht erhöht, es tritt aber etwas Äthylen auf infolge



Bildung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , das am Kupfer in  $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl}$  zerfällt, was an anderer Stelle noch ausführlich geschildert wird. Ähnlich verhalten sich Äthylalkohol und Äther.

Die außerordentliche Steigerung der  $\text{H}_2$ -Ausbeute durch Salmiakzusatz zum  $\text{HCl-CO}_2$ -Strom geht aus folgendem Versuch hervor.

3. Unter dem Kupfergazenetz wie bei 1 und 2 waren zwischen Siebplättchen untergebracht 0.5 g Salmiak. Nachdem die Luft durch trockenes  $\text{CO}_2$ -Gas verdrängt war und der Reaktionsraum  $250^\circ$  (entsprechend 50 mm Dampfdruck des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) angenommen hatte, wurde dem  $\text{CO}_2$ -Strom trockenes  $\text{HCl}$ -Gas beigemischt (etwa 0.1 Atm.  $\text{CO}_2$ , 0.9 Atm.  $\text{HCl}$ ) und hierin binnen 3 Stdn. aller Salmiak verdampft, während die Temperatur bis  $322^\circ$  stieg. Das Cu-Netz war mit  $\text{CuCl}$  bedeckt, übergegangen 4.12 g  $\text{HCl}$ , aufgefangener  $\text{H}_2 = 227.2$  ccm, mithin auf 3.6 g  $\text{HCl}$  erhalten 198.3 ccm  $\text{H}_2$  statt 2 ccm  $\text{H}_2$  bei denselben Temperaturen und derselben  $\text{HCl}$ -Menge ohne Salmiak, sowie statt 15.1 ccm  $\text{H}_2$  bei denselben Temperaturen und derselben Salmiak-Menge ohne  $\text{HCl}$ -Gas. Die Erklärung hierzu ist im allgemeinen Teil vorausgegeben worden.

### III.

Am Kupferpulver ist die Oberfläche reichlich 100-mal größer als an dem unter II verwendeten Kupfernetz von gleichem Gewicht. Mischt man den Salmiak (1 g) mit dem Kupferpulver und erhitzt im beschriebenen Apparat bis zur Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung, so wird deren Ausbeute von 3.5 g Cu-Pulver an aufwärts nicht mehr nennenswert erhöht. Das heißt, diese Menge genügt, um für 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  größtmögliche Adsorption und Reaktion zu bieten. Zur vollen Sicherung dieser Bedingungen wurden indes stets 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf 8 g Cu-Pulver vermischt.

Als die Erhitzungsweise ähnlich wie bei II variiert wurde, blieb die  $\text{H}_2$ -Ausbeute praktisch dieselbe, nämlich 80, 86, 88, 86 ccm  $\text{H}_2$  ( $0^\circ$  und 760 mm) für 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Demnach ist die chemische Reaktion innerhalb  $270-330^\circ$  fast unabhängig von der Temperatur, und auch die Vorbedingung zur chemischen Reaktion, nämlich die Adsorption, ist ihrem Ausmaße nach von der Temperatur und demgemäß vom Partialdruck des Salmiaks unabhängig, weil sie durch die sehr große Cu-Oberfläche vollständig wird.

Zuleiten von  $\text{NH}_3$ -Gas aus verdampftem Ammoniumcarbaminat und damit Veränderung von  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{HCl}]$  hatte aus vorstehenden Gründen auch keinen Einfluß auf die  $\text{H}_2$ -Ausbeute = 88 ccm. Die konstante, maximale  $\text{H}_2$ -Menge = 41 % d. Th. bleibt aber beschränkt durch die rückläufige Reaktion:  $2\text{CuCl} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$ . Ammoniumbromid gibt unter denselben Bedingungen 67.4 % der theoretischen  $\text{H}_2$ -Menge, weil die Bildungswärme von  $\text{CuBr} = 21$  Cal. aus  $\text{HBr}$ -Gas und Cu größer ist als die von  $\text{CuCl} = 13.4$  aus  $\text{HCl}$ -Gas und Cu.

Über die der Oberflächenvergrößerung entsprechende Verstärkung der  $\text{HCl}$ -Wirkung auf Cu-Pulver statt Cu-Netz ist schon im allgemeinen Teil berichtet worden.

Die Reinheit des verwendeten Kupfers folgt aus den Analysen. Die Cu-Gaze enthält: 99.8 % Cu, das Cu-Pulver enthält nach Entfernung des anhaftenden Öles:

99.3 % Cu, 0.6 % Fe + Zn, 0.1 % Sn + Pb.

Diese Beimengungen sind zu geringfügig, um die chemische Wirksamkeit des Kupfers in vorliegenden Reaktionen bemerkenswert zu beeinflussen.

Über das Verhalten von Methyl-, Dimethylamin- und *N*-Dimethylanilin-Salz an Stelle von Ammoniak Salz in vorigen Versuchen wird an anderer Stelle berichtet. Es sei nur erwähnt, daß hierbei abgespaltenes Methylchlorid am Kupfer von etwa 260° aufwärts glatt in Chlorwasserstoff und Äthylen übergeht:  $2\text{CH}_3\cdot\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl}$ .

---

#### Berichtigungen.

Jahrg. 58, Heft 8, S. 1434, 105 mm (= 27. Zeile) v. o. sind die Worte „und *trans*-“ zu streichen; ebenda 139 mm v. o. (= 8. Textzeile v. u.) lies: „von den Monoderivaten“ statt: „von den Derivaten“.

---