

Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit 5—10 Min. lang zusammengeschmolzen, die Schmelze mit 120 ccm Äther ausgezogen und von dem Hauptteil des entstandenen Triphenyl-methylbromids (identifiziert durch Schmp.) abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser, Kaliumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, zur Trockne verdampft und der Rückstand in 150 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol gelöst. Nach 20-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der nur schwach Fehlingsche Lösung reduzierende Sirup mit Essigester ausgezogen. Der nach dem Verdampfen des Essigesters verbleibende Rückstand (1.7 g) wird mit 12 ccm absol. Pyridin und 15 ccm Essigsäure-anhydrid etwa 15 Stdn. aufbewahrt (Zimmer-Temperatur) und die so reacctylierte Verbindung durch Versetzen mit Wasser bis zur eben beginnenden bleibenden Trübung krystallin ausgefällt. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 1.2 g oder 12% d. Th.

Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem auf die früher angegebene Weise hergestellten Triacetyl- α -methyl- d -glucosid-6-bromhydrin¹⁰⁾ — 115—117.5° — charakterisieren die Substanz. Beim Mischen mit der β -Verbindung¹¹⁾ tritt erhebliche Depression ein (98—105°).

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = + 11.03^{\circ} \times 3.1267 / 0.2623 \times 1.003 \times 1 = + 131.1^{\circ} 12)$$

358. Leonid Andrussow:

Über die schnell verlaufenden katalytischen Prozesse in strömenden Gasen und die Ammoniak-Oxydation (V.).

(Eingegangen am 30. Mai 1927.)

In Abhandlung III¹⁾ wurde von mir die Frage betreffs der räumlichen Konzentrations-Verteilung der reagierenden Substanzen und des Endprodukts beim Durchströmen einer Katalysatorschicht aufgerollt. Abgesehen von dem rein wissenschaftlichen Interesse, ist die Ermittlung der Breite der Reaktionszone für die Durchführung vieler technischen Prozesse von Wichtigkeit. So muß bei der katalytischen Verbrennung von Ammoniak eine allzu dicke Katalysatorschicht als überflüssiger toter Ballast angesehen werden; bei hohen Temperaturen ist dieselbe sogar schädlich, da hier durch den thermischen Zerfall der nitrosen Gase Verluste an gebundenem Stickstoff entstehen. Andererseits muß eine gewisse Mindestdicke der Katalysatorschicht beibehalten bleiben. Diese variiert weitgehend je nach der Beschaffenheit und Wirksamkeit des Katalysators, der Betriebs-Temperatur und der Geschwindigkeit (v) der Gasströmung von einem kleinen Bruchteil eines Millimeters (z. B. bei enger Platin-Capillare oder feinmaschigem Platin-Netz und $v < 500$ cm/sek, siehe Abhandlung III) bis einige Zentimeter und mehr (z. B.: extrem große Strömungsgeschwindig-

¹⁰⁾ B. 59, 82 [1926]. ¹¹⁾ B. 35, 833 [1902].

¹²⁾ Eine von Hrn. Bredereck an der Originalsubstanz (s. Anm. 10) mit einem gegen damals besseren Apparat ausgeführte Drehungs-Bestimmung ergab:

$$[\alpha]_D^{21} = + 9.01^{\circ} \times 2.0775 / 0.1438 \times 1.002 \times 1 = + 129.9^{\circ}$$

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 166 [1927]; ferner: I.: Ztschr. angew. Chem. 39, 321 [1926]; II.: B. 59, 458 [1926] und IV.: B. 60, 536 [1927].

keiten; Asbest mit geringem Platin-Gehalt; oxydische Kontakte; niedrige Temperaturen).

In Folgendem werden zunächst die Konzentrations-Verhältnisse bei der Ammoniak-Verbrennung in einer Platin-Capillare besprochen. Obgleich auch hier die Verhältnisse reichlich kompliziert sind, ist dieser Fall doch einer der einfachsten und fundamentalsten und kann, wenn auch nicht exakt, einer mathematischen Behandlung unterzogen werden.

A. Allgemeine Betrachtungen.

1. Das Diffusionsproblem. Aus den früheren Versuchen (Abhandlung I und III) geht hervor, daß die Stickoxyd-Bildung bei der Ammoniak-Oxydation praktisch ausschließlich am Katalysator verläuft, die Reaktionen im freien Gasraum dagegen zu freiem molekularem Stickstoff führen; sie können jedoch selbst bei Temperaturen von 1200—1300° bis auf 10% und weniger unterdrückt werden. Jedes Ammoniak-Molekül muß also für den Umsatz an die Kontakt-Oberfläche gelangen, und die große Verbrennungsgeschwindigkeit spricht dabei für eine hohe Stoßausbeute, welche bei höheren Temperaturen (z. B. 1000—1100°) am kompakten Platin nahezu 100-proz. angenommen werden kann.

Wird ein sauerstoff-reicher Ammoniakstrom durch eine erhitzte, lange Platin-Capillare geschickt, so tritt unmittelbar an der Katalysatorwand eine Verarmung an Ammoniak ein. Infolgedessen kommt eine radiale Diffusion von der Achse des Capillarrohres, wo die Konzentration größer ist, zur Rohrwand hin zustande. Der Konzentrations-Abfall längs dem Rohre (in der z-Richtung) wird im wesentlichen durch den Diffusionskoeffizienten D , den Durchmesser des Rohres ($2a$) und die Geschwindigkeit (v) der Gasströmung bestimmt, und seine Feststellung kann hauptsächlich als ein Diffusionsproblem aufgefaßt werden. Dieses wurde theoretisch von J. S. Townsend²⁾ in seiner klassischen Untersuchung über Ionen-Diffusion in gasdurchströmten Röhren für den Fall $v \gg D$ gelöst; der Konvektions-Strom in axialer z-Richtung ist hier groß gegen den Diffusions-Strom (auch kommt die Gegendiffusion nicht in Frage), so daß der Vorgang nur von der Konvektion und der radialen Diffusion abhängt. Es wird angenommen, daß die Konzentration ϱ in jedem Querschnitt konstant ist, daß bezüglich der Geschwindigkeits-Verteilung das Poisseuillesche Gesetz gilt, und daß folgende Grenzbedingungen zu erfüllen sind: $\varrho = \varrho_0 = \text{konstant}$ für $z = 0$ (also am Anfangs-Querschnitt); $\varrho = 0$ für $r = a$ und $z = \infty$. Die Rechnung³⁾ ergab für die Konzentration ϱ_z in der Entfernung z vom Anfang der Capillarröhre:

$$1. \quad \varrho_z = \varrho_0 \left(0.781 e^{-\frac{3.656 D z}{a^2 v}} + 0.097 e^{-\frac{22.28 D z}{a^2 v}} + \dots \right)$$

²⁾ J. S. Townsend, Philos. Transact. Roy. Soc. London **193**, 129 [1900].

³⁾ Die Kontinuitäts-Gleichung für den Fall schneller Strömung ($v > \frac{D}{\varrho} \frac{d\varrho}{dz}$) lautet:
 $D \left(\frac{d^2 \varrho}{dx^2} + \frac{d^2 \varrho}{dy^2} \right) - v \frac{d\varrho}{dz} = 0$ oder, bei Einführung der Zylinder-Koordinaten und der Poisseuilleschen Geschwindigkeits-Verteilung $v_r = 2v \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)$, wo v die mittlere Geschwindigkeit bedeutet (dieser entspricht die Geschwindigkeit für den Radius $r = a/\sqrt{2}$), $\frac{r^2 d^2 \varrho}{dr^2} + \frac{r d\varrho}{dr} - \frac{2v r^2}{a^2 D} (a^2 - r^2) \frac{d\varrho}{dz} = 0$. Die Rechnung ist recht umständlich.

Kohlrausch⁴⁾ hat die Townsendsche Rechnung für den Fall variabler Konzentrationen durchgeführt, wobei er als Randbedingungen annahm: $\varrho = 0$ für $r = a$ und alle Werte von z , $\varrho = \text{konst.}$ für $z = 0$. Es ergab sich:

$$2. \quad \varrho_a = \varrho_0 \left(0.582 e^{-\frac{3.656 Dz}{a^2 v}} + 0.126 e^{-\frac{22.28 Dz}{a^2 v}} + 0.048 e^{-\frac{48.9 Dz}{a^2 v}} + \dots \right)$$

Diese Gleichungen geben einen ersten Einblick in die komplizierten Verhältnisse des Verbrennungsprozesses, und durch den Vergleich mit dem Experiment gelangt man zu vielen wichtigen Folgerungen. In Tabelle 1 (S. 2010) sind die berechneten (Ammoniak-)Konzentrationen ϱ , die längs einem Capillarrohr bei verschiedenen v und z , $D = 1$ und $a = 0.01$ zu erwarten sind in Prozenten der Anfangskonzentration ϱ_0 zusammengestellt⁵⁾ und werden später verwertet.

2. Untersuchungsmethode und Apparat: Die Verbrennungsversuche mit Platin-Capillaren ergaben, daß die Breite der Hauptreaktionszone bei genügend großer Gasströmungsgeschwindigkeit auch bei so eminent wirksamem Katalysator, wie Platin bei hohen Temperaturen, bequem zu messen ist (was auch aus den in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerten hervorgeht). Die meisten Versuche wurden mit Capillaren von 0,18 mm lichter Weite ($a = 0.009$ cm) und 1 mm Wandstärke ausgeführt. Variiert man die Länge der Capillare wie auch die Geschwindigkeit der Gasströmung und bestimmt bei möglichst starker Abschreckung die Zusammensetzung (NH_3 , NO , N_2) des dabei erhaltenen Verbrennungsprodukts, so kann man die Konzentrationsverhältnisse längs der Capillare ermitteln.

Die Verbrennungscapillare aus Platin wurde in eine Quarzcapillare hineingeschoben, so daß (besonders bei hoher Temperatur) kein Zwischenraum vorhanden war. An der Stelle, wo die Platincapillare endete, wurde die Quarzcapillare bis auf 3 mm lichte Weite erweitert (zwecks Temperaturmessung) und danach mit einem Schliff (zur Verbindung mit den Ausfriergefäßen; siehe Abhandl. III) versehen. Die Versuchsanordnung, das Ausfrieren und die Analyse waren die in Abhandlung III beschriebenen, nur waren die Strömungsmesser bei den Versuchen entsprechenden Überdrücken geeicht und die letzteren vor der Capillare am Hg-Manometer abgelesen. Da dünnwandige Capillaren leicht durchbrennen, muß man den Wärmeabfluß durch Vergrößerung der Wandstärke steigern. Bei dicken Capillaren besteht aber ein sehr großer Temperatur-Unterschied zwischen der inneren und äußeren Capillarwand. Deshalb wurde von der Messung der Außentemperatur, etwa mit einem geeigneten optischen Pyrometer, abgesehen. Am Anfang des Versuches (vor dem Anschluß der Ausfriergefäße) wurde die (möglichst kleine) Lötstelle eines 0.1 mm dünnen Pt-PtRh-Thermo-elements dicht an die Capillarenmündung gebracht und somit die während des Versuches am Endquerschnitt der Capillare herrschende Temperatur gemessen. Die Drähte des Thermo-elements wurden vor der Messung leicht mit Lack bestrichen, um ihre katalytische Wirkung erheblich zu vermindern, auch wurden sie durch dünnwandige Quarzcapillaren isoliert.

3. Temperatur- und Strömungsverhältnisse im Verbrennungsrohr: Bei der stark exothermen Ammoniak-Oxydation sind die Temperaturverhältnisse recht komplizierter Natur; z. B. an der Katalysatorwand, dort, wo die Umsetzung stattfindet, ist die Temperatur im allgemeinen bedeutend höher als in der Mitte des Rohres; auch längs des Rohres bestehen starke Temperaturdifferenzen usw. Hat sich ein stationärer

⁴⁾ Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **123**a, 1929 [1914].

⁵⁾ Beide Formeln sind erst für $Dz/a^2v > 0.04$ genau; von $Dz/a^2v > 0.2$ braucht nur das erste Glied berücksichtigt werden. Bei anderen, als in Tabelle 1 gebrachten Werten von D , a^2 und v sind die denselben Konzentrationen entsprechenden z -Werte leicht zu berechnen durch Multiplizieren mit dem Verhältnis der in Tabelle 1 angegebenen zu den neuen D/a^2v -Werten.

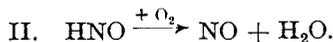
Zustand eingestellt, so muß jedoch eine gewisse konstante Temperaturverteilung herrschen, und man kann von einer mittleren Temperatur sprechen. Sie ist schwer exakt zu bestimmen, und man muß bei ihrer Abschätzung eine recht hohe Fehlergrenze annehmen.

Die Poisseuillesche Strömung geht nach O. Reynolds⁶⁾ von einer gewissen „kritischen“ Geschwindigkeit v_k an in regellose „turbulente“ Bewegung über, welche im Vergleich zu der „laminaren“ Strömung bei derselben Fördermenge ein erhöhtes Druckgefälle erforderlich macht. Für einen Capillarradius von 0.09 mm ergab die Berechnung⁷⁾ $v_k = 18500$ cm/sek. Die Turbulenz, welche durch den Verbrennungsvorgang (besonders bei höheren Temperaturen) noch früher einzutreten scheint, begünstigt den Konzentrations-Ausgleich in radialer Richtung. Wie Kohlrausch⁷⁾ gezeigt hat, bleibt die Geschwindigkeitsverteilung bei turbulenter Strömung im wesentlichen der Poisseuilleschen ähnlich (an der Rohrwand besteht jedoch ein stärkerer Abfall der Geschwindigkeit, in der Mitte dagegen ist sie nahezu gleichmäßig verteilt); somit können die Gleichungen 1 und 2 auch bei Turbulenz, wenigstens für Orientierungszwecke, zur Anwendung kommen.

4. Stickoxyd-Ausbeute als Kriterium des Umsatzes am Katalysator: Beim Sauerstoff-Überschuß kann man sich die Katalysator-Oberfläche mit einer äußerst dünnen (molekularen) Sauerstoff-Schicht bedeckt denken, welche während des Oxydationsprozesses stets erneuert wird (und welche auch einige andere, mit dem Sauerstoff nicht reagierende Substanzen, wie N_2 , H_2O , enthalten kann). Das an diese Schicht gelangte Ammoniak-Molekül reagiert mit großer Geschwindigkeit zu einer Additionsverbindung NH_3O_2 , die Reaktionswärme wird zum Teil auf den Katalysator übertragen, zum Teil für die Spaltung in Nitroxyl und Wasser verbraucht (siehe Abhandlungen II u. III):



Nun kann das gebildete Nitroxyl sofort am Katalysator Stickoxyd liefern:



Im allgemeinen aber muß man annehmen, daß das Nitroxyl (besonders bei niedrigen Temperaturen) auch in den freien Gasraum diffundieren kann. Hier stellt sich bei einem stationären Vorgang eine konstante Konzentrationsverteilung dieses Zwischenprodukts ein, welche jedoch schwer zu berechnen ist, da die Randbedingungen kompliziert und wenig definiert sind⁸⁾.

Da die Stickoxyd-Bildung (aus HNO) nur am Katalysator stattfindet, die Verbrennungsreaktionen (von NH_3 oder HNO, HCN, $(CN)_2$ u. a.) im freien Gasraum dagegen praktisch ausschließlich zu freiem molekularem Stickstoff, als dem stabilsten Endprodukt führen, und da das am Katalysator gebildete Stickoxyd stabil und reaktionsträg genug ist, um sich der weiteren Zersetzung (thermischer Zerfall, Explosionszone) zu entziehen, so kann man (bei O_2 -Überschuß) die im Endprodukt gefundene Stickoxyd-Menge als Maß für die rein katalytischen Prozesse annehmen.

Bei katalytischer Verbrennung von Knallgas oder von Kohlenoxyd fehlt dieses Kriterium — hier sind die Prozesse im Gasraum von den rein katalytischen schwierig

⁶⁾ Philos. Transact. Roy. Soc. London **174**, 935 [1885].

⁷⁾ siehe Kohlrausch, Ann. Physik [4] **44**, 297 [1914].

⁸⁾ An der Achse der Verbrennungs-Capillare ist bei ($v > D$) zunächst die Konzentration des HNO gleich Null und steigt längs der Capillarenachse allmählich bis zum Maximum, dessen Lage und Größe schwer zu ermitteln sind.

zu trennen, da sie zu denselben Endprodukten führen (bzw. sind die Zwischenprodukte lange nicht so beständig wie NO).

B. Experimentelle Befunde.

1. Explosionszone: Bei hohen Temperaturen sind am Ende einer genügend langen Verbrennungs-Capillare auch bei schnellster Gasströmung nur Spuren von Ammoniak vorhanden: $z = \infty$, $\rho = 0$. Bei einer Platin-Capillare von 0.18 mm lichter Weite, mit welcher die unten angegebenen Versuche ausgeführt wurden, genügt für die nahezu vollständige Verbrennung bei $v_0 = 10000$ cm/sek. (bezogen auf 0° , 760 mm) schon eine Länge von etwa 15 mm. Mit weiterer Verkürzung der Capillare müßte man (starke Abschreckung vorausgesetzt) immer größere Mengen von unverbrauchtem Ammoniak (parallel hiermit — sinkende NO-Ausbeute) finden. Die Versuche ergaben jedoch, daß ein großer Teil des Ammoniaks unmittelbar am Ende der Capillare im freien Gasraum zu Stickstoff verbrennt. Die Capillarenöffnung wird sozusagen mit einem Flammenkegel geschlossen; derartige Flammenkegel sind schon vielfach studiert. Nach Haber⁹⁾ ist der Innenkegel einer Gasflamme eine äußerst dünne Zone (wahrscheinlich unter 0.1 mm dick) und seinem Wesen nach eine stehende Explosion. Eine solche Explosionszone kann auch unter Umständen im Inneren der Verbrennungs-Capillare entstehen; hier ist sie aber äußerst instabil und wird durch die Vorgänge an der Katalysatorwand bis zum Ende der Capillare verdrängt. Die große Stickstoffbildung vor dem Kontakt, welche bei extrem niedriger Geschwindigkeit der Gasströmung (z. B. 1–5 cm/sek.) und hohen Temperaturen zutage tritt (siehe Abhandlungen I u. III), ist leicht durch die von der Rückdiffusion begünstigte Entstehung einer Explosionszone unmittelbar vor dem Katalysator zu erklären.

Unter günstigen Bedingungen (reichliche Mengen NH_3 und O_2 ; hohe Temperatur der Capillarwand) ist die Explosionszone am Ende der Capillare sehr beständig und konnte auch bei Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit bis zu über 1600 m/sek ($v_0 = 40000$ cm/sek) nicht zum Verschwinden gebracht werden. Bei Mangel an Sauerstoff, z. B. vom Anfangsverhältnis der Konzentrationen $\text{O}_2/\text{NH}_3 = 1.3$ abwärts, tritt sie nicht mehr in Erscheinung, und die Analyse ergibt (bei kurzen Capillaren) neben Sauerstoff wachsende Mengen von unzersetzt gebliebenem Ammoniak (siehe Tabelle 4 auf S. 2012).

Stickoxyd erwies sich beim Passieren der Explosionszone als recht beständig; man muß jedoch annehmen, daß hier bis zu 10% von ihm zu Stickstoff zersetzt werden kann. Auch A. Reis und O. Waldbauer¹⁰⁾ haben in ihrer Untersuchung über stickoxyd-haltige Flammen festgestellt, daß im Innenkegel einer $\text{CH}_4\text{-O}_2$ -Flamme nur etwa 3–12% des vorher zugesetzten Stickoxyds zerstört werden.

Somit ist der tatsächliche Umsatz an der Capillarwand sicherlich um 10–20% größer als die gefundene Stickoxyd-Ausbeute und der gefundene Stickstoff zum großen Teil auf das Konto der Reaktion in der Explosionszone und sonst im freien Gasraume zu setzen. Das die Capillare unzersetzt verlassende Zwischenprodukt —HNO— entzieht sich dadurch der Analyse, daß es ebenfalls Stickstoff liefert, teils infolge des Zerfalls (z. B. in N_2 , H_2O ,

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 68, 726 [1910].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 85, 62 [1913].

O₂), teils (besonders in der Explosionszone) infolge des Umsatzes mit Ammoniak nach Reaktion III:

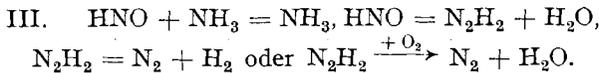


Tabelle 1.

Konzentrationen ρ_z in % der Anfangskonzentration ρ_0 , berechnet nach den Gleichungen 1 und 2 bei $D = 1$, $a = 0.01$ cm und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten v .

ρ_z in % nach		Abstand z in cm		
1.	2.	$v = 10000$	$v = 1000$	$v = 100^*)$
54.3	40.5	0.1	0.01	0.001
37.7	28.0	0.2	0.02	0.002
26.1	19.5	0.3	0.03	0.003
18.1	13.5	0.4	0.04	0.004
12.5	9.4	0.5	0.05	0.005
8.7	6.5	0.6	0.06	0.006
4.2	3.13	0.8	0.08	0.008
2.05	1.52	1.0	0.10	0.010
0.97	0.73	1.2	0.12	0.012
0.32	0.24	1.5	0.15	0.015

*) Eigentlich sind bei dieser kleinen Geschwindigkeit (wegen des Auftretens der Gegendiffusion) die Gleichungen 1 und 2 ungenau; der Konzentrations-Abfall muß hier stärker sein.

Tabelle 2.

NH₃-Oxydation bei Gasströmungs-Geschwindigkeit $v_0 = 10000$ cm/sek. (0° , 760 mm) und mittlerer Temperatur von $1100^\circ \pm 100^\circ$.

Nr.	Capillarenlänge in mm	O ₂ /NH ₃ angew.	v ₀ in cm/sek.	Gefunden in %		Druckgefälle in mm Hg
				NO	NH ₃	
1	11.0	4.13	10150	85.2	1.9	483
2	11.0	3.37	9950	86.2	1.4	490
3	11.0	2.85	9920	87.3	1.7	476
4	11.0	2.43	10220	86.6	0.9	530
5	11.0	1.84	9605	85.4	1.7	438
6	7.9	2.60	10080	81.0	2.4	420
7	7.9	2.34	9960	76.3	3.3	386
8	4.1	3.70	10370	58.1	7.1	343
9	4.1	3.20	10350	60.0	7.6	350
10	4.1	2.39	10600	61.2	5.2	366
11	4.1	1.72	9400	59.7	5.8	310
12	2.0	3.04	9621	52.1	8.7	198
13	2.0	1.82	10040	49.8	7.2	205
14	0.9	2.46	9930	22.3	33.0	150
15	0.9	1.82	10040	18.5	35.2	156

2. Oxydationsversuche mit Sauerstoff-Überschuß: In Tabelle 2 sind die Versuchs-Ergebnisse bei ein und derselben Geschwindigkeit der Gasströmung $v_0 = 10000$ cm/sek (bezogen auf 0° und 760 mm) und verschiedenen Capillarenlängen zusammengestellt und in Figur 1 (S. 2014) mit den nach den Gleichungen 1 und 2 berechneten Kurven verglichen. Wegen der komplizierten Temperatur-Verhältnisse¹¹⁾ ist die „mittlere“ Temperatur¹²⁾

¹¹⁾ Bei der weiteren Erforschung des Verbrennungsprozesses muß in erster Linie eine Anordnung ausfindig gemacht werden, welche eine genauere Bestimmung der Temperatur-Verteilung und exakte Abschätzung der mittleren Temperatur zuläßt. Bei der Anwendung von sehr verdünnten (oder sehr O₂-reichen) Gasgemischen und deren Vorwärmung (eventuell auch Vorwärmen des Katalysators) müssen die Temperatur-Verhältnisse viel einfacher liegen.

¹²⁾ Zu ihrer Bestimmung wurden die Versuchs-Temperaturen am Ende der 2.0 und 4.1 mm langen Capillaren gemittelt. Am Ende der 11 mm langen Capillare war die Temperatur erheblich unter schwacher Rotglut; an manchen Stellen dagegen (meist in 0.5—1.5 mm Entfernung von dem Capillarenanfang) betrug die Temperatur weit über 1600° , so daß nach mehreren langdauernden Versuchen sich eine Verzerrung der Capillarenoberfläche (durch örtliches Schmelzen des Platins) erkennbar machte. — Es wird hier auf die ausführliche Wiedergabe der Temperatur-Messungen verzichtet.

nicht frei von Willkür abgeschätzt, jedoch scheint die mit $\pm 100^0$ reichlich groß angenommene Fehlergrenze nicht überschritten zu sein.

Der Diffusionsvorgang ist, außer von den Dimensionen des Rohres, vom Verhältnis der Diffusionskonstante D zur Strömungsgeschwindigkeit v bestimmt. Bis jetzt ist der Temperaturkoeffizient der Diffusionskonstante wenig erforscht; nach den vorhandenen Literatur-Daten¹³⁾ ist sie etwa proportional $T^{1.7}$ bis T^2 . Nimmt man $D = D_0 (1 + \alpha t)^{1.8}$, so ist, da die Geschwindigkeit der Gasströmung der Temperatur proportional ist, $\frac{D}{v} = \frac{D_0 (1 + \alpha t)^{1.8}}{v_0 (1 + \alpha t)} = \frac{D_0}{v_0} (1 + \alpha t)^{0.8}$, wo D_0 und v_0 Diffusionskonstante und Strömungsgeschwindigkeit bei 0^0 und 760 mm bedeuten. Dieses Verhältnis ist unabhängig vom Druck, da D und v beide dem letzteren umgekehrt proportional sind. Nimmt man für die Diffusionskonstante den Wert $D_0 = 0.200 \text{ cm}^2/\text{sek}^{-1}$ an, welcher dem Fall H_2O und Luft (also annähernd NH_3 und O_2) entspricht, so ist für $t = 1100^0$ die reduzierte Diffusionskonstante $D' = D_0 (1 + \alpha t)^{0.8} = 0.728$ (für $1000^0 - 0.685$, $1200^0 - 0.771$). Für diesen Wert, $a = 0.009 \text{ cm}$ und verschiedene v_0 sind in Figur 1 die nach Gleichung I gewonnenen Kurven dargestellt (für $v_0 = 10000 \text{ cm}/\text{sek}$. auch eine Kurve nach Gleichung II).

Im Vergleich mit den Unsicherheiten in den Werten der Diffusionskonstante und ihres Temperaturkoeffizienten, wie auch in der Strömungsverteilung, kommt eine Unsicherheit von $100-200^0$ in der Temperatur-

Tabelle 3.

NH_3 -Oxydation bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und mittlerer Temperatur von 1100 ± 100^0 .

Nr.	v_0 in cm/sek.	O_2/NH_3 angew.	Gefunden in %		Druck- gefälle in mm Hg	Nr.	v_0 in cm/sek.	O_2/NH_3 angew.	Gefunden in %		Druck- gefälle in mm Hg
			NO	NH_3					NO	NH_3	
4.1 mm lange Capillare						18	15900	2.39	46.7	9.73	250
1	8020	3.20	57.8	7.1	310	19	15870	2.07	46.5	8.64	245
2	8040	2.08	55.6	6.0	306	20	16070	1.90	43.8	11.90	241
3	16150	3.80	45.2	7.7	520	21	15900	1.83	44.3	91.8	243
4	16080	3.41	47.0	7.8	512	22	16150	1.74	45.0	9.61	264
5	16220	3.40	46.7	6.7	560	23	15900	1.73	44.7	9.00	240
6	16180	3.23	48.8	7.8	546	24	24070	2.41	34.3	13.8	530
7	16250	2.67	49.0	7.0	593	25	24540	2.03	32.6	14.2	567
8	15920	2.45	50.2	6.3	610	26	23990	1.55	33.0	13.7	480
9	16300	1.74	49.4	5.8	628	27	32700	3.40	29.2	14.3	640
10	23960	4.83	40.5	12.2	672	28	31870	2.46	30.1	11.8	624
11	24140	4.28	41.0	10.9	730	29	31930	1.75	28.7	15.6	660
12	24000	3.90	41.8	10.7	760	0.9 mm lange Capillare					
13	23890	3.12	39.0	8.7	680	30	8000	2.40	19.6	31.0	114
14	23660	2.97	39.2	8.3	690	31	7860	1.92	18.4	29.6	118
2.0 mm lange Capillare						32	16030	2.64	15.2	37.0	230
15	7980	2.82	53.1	6.84	121	33	16100	2.03	14.8	40.2	220
16	8000	1.94	49.5	5.45	132	34	24300	2.60	11.9	52.0	508
17	16320	3.02	43.8	11.45	230						

¹³⁾ siehe Landolt-Börnstein, Tabellen [1923], S. 249—251. Über die Abhängigkeit des Gasdiffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis siehe u. a. A. Lönig, Ann. Physik [4] **29**, 664 [1909]; es sind hier in den Werten der Koeffizienten Unterschiede bis zu 8% beobachtet.

Bestimmung für das Diffusionsproblem wenig in Betracht. Die für eine Temperaturdifferenz von 100° berechneten Werte liegen so nahe beisammen, daß sie sich durch eine einzige (siehe die fett gezeichnete Kurve in Figur 1) etwas verbreitert ausgeführte Kurve wiedergeben lassen.

Die Abhängigkeit der Konzentrations-Verteilung von der Geschwindigkeit der Gasströmung ist aus den in Tabelle 3 und Figur 1 aufgestellten Daten ersichtlich. Die Menge des unzersetzt gebliebenen Ammoniaks nimmt mit der Gasströmungsgeschwindigkeit sehr wenig zu; nur bei kurzen Capillaren ($z = 0.9$ mm) entziehen sich bei schneller Gasströmung erhebliche Ammoniak-Mengen der Verbrennung in der Explosionszone. Das Vorhandensein der regellosen turbulenten Strömung läßt sich aus dem großen Wert des Druckgefälles längs der Capillare ersehen; da die Turbulenz sehr von dem Verbrennungsvorgang und von der Beschaffenheit der Capillare beeinflußt wird, ist eine große Streuung der Druckwerte vorhanden.

3. Abhängigkeit vom Sauerstoff-Gehalt: Bei Überschüssen an Sauerstoff (über 1.5—1.7 Mol. O_2 auf 1 Mol. NH_3) ist die Stickoxyd-Bildung wenig von dessen Anfangs-Konzentration beeinflußt, was man aus dem oben gebrachten Versuchsmaterial ersehen kann (vergl. auch Abhandlungen I—III). Bei sehr großer Verdünnung mit Sauerstoff (z. B. $O_2/NH_3 > 5$) ergaben die Versuche eine leichte Verminderung der Stickoxyd-Ausbeute, was einer Verbreiterung der Reaktionszone entspricht; jedoch war bei diesen Versuchen auch die mittlere Temperatur um etwa $200-400^{\circ}$ niedriger¹⁴⁾ als bei Versuchen der Tabellen 2—3, da das Überschußgas stark abkühlend wirkt (besonders am Anfang der Capillare). Der geringere Umsatz (eigentlich die Verbreiterung der Reaktionszone) kann zum Teil auch durch die mit der Temperatur fallende Stoßausbeute¹⁴⁾ erklärt werden.

Tabelle 4.
 NH_3 -reichere Gemische bei mittlerer Temperatur $1100 \pm 150^{\circ}$.

Nr.	v_0 in cm/sek.	O_2/NH_3 angew.	Gefunden in %		Druck- gefälle in mm Hg	Nr.	v_0 in cm/sek.	O_2/NH_3 angew.	Gefunden in %		Druck- gefälle in mm Hg
			NO	NH_3					NO	NH_3	
11 mm lange Capillare						4.1 mm lange Capillare					
1	7720	1.60	74.6	1.7	347	11	9960	1.44	54.0	5.64	350
2	7580	1.46	64.7	1.9	334	12	10120	1.29	35.6	6.00	342
3	7660	1.32	56.2	1.6	362	13	10170	1.25	31.0	7.44	356
4	7700	1.16	33.8	3.2	430	14	10140	1.13	17.8	11.8	370
5	7660	1.09	30.6	8.0	340	15	10150	1.08	10.7	12.3	396
6	7500	1.00	20.5	12.6	380	16	10600	0.94	8.1	19.7	380
7	7610	0.92	6.7	17.0	364	17	10150	0.81	4.5	35.0	393
8	7510	0.47	2.0	29.3	404	18	16100	1.52	44.5	6.6	536
9	7690	0.36	0.8	45.5	383	19	16140	1.40	33.0	8.5	537
10	7710	0.28	0.7	58.8	360	20	16080	1.33	27.9	10.9	545
						21	16000	1.16	13.1	14.8	540
						22	16000	0.89	6.2	23.0	515
						23	16070	0.62	1.9	54.8	523

¹⁴⁾ In vorliegender Arbeit wurde von der Erforschung des Temperatur-Koeffizienten des Verbrennungsprozesses und der Stoßausbeute vorläufig abgesehen (vergl. Fußnote 11). In den hier gebrachten Tabellen sind deshalb nur Versuche mit voneinander nicht zu sehr abweichenden Temperatur-Verhältnissen zusammengestellt.

Die Versuche mit sauerstoff-armen Ammoniak-Gemischen ($O_2/NH_3 < 1.75$) sind in Tabelle 4 zusammengestellt, in Figur 2 (S. 2016) veranschaulicht und mit Versuchen der Abhandlung III verglichen. Einige Folgerungen aus dem Kurvenverlauf werden später erwähnt werden. Die Stickstoff-Bildung im freien Gasraum hinter der Capillare bleibt auch bei geringem Sauerstoff-Gehalt groß. Erst etwa von dem Anfangsverhältnis $O_2/NH_3 = 1.3$ abwärts traten wachsende Mengen von unzersetztem Ammoniak auf. Auch der thermische Zerfall gewinnt an Bedeutung und wird immer konkurrenzfähiger gegenüber den Verbrennungsreaktionen. Bemerkenswert ist das Auftreten von freiem Wasserstoff neben unverbrauchtem Sauerstoff im Verbrennungsprodukt; z. B. bei $O_2/NH_3 < 0.8$ wurden nach Ausfrieren mittels flüssiger Luft $H_2-O_2-N_2$ -Gemische erhalten, die man durch eine Stichflamme oder einen glühenden Draht leicht zur Explosion bringen konnte.

C. Theorie und Schlußfolgerungen.

1. Die Reaktionszone: Für die Erforschung der katalytischen Prozesse in strömenden Gasen ist die Feststellung der räumlichen Konzentrations-Verteilung der verschiedenen auftretenden Molekülarten von größter Bedeutung, und in dieser Richtung sind viele weitere Fortschritte zu erwarten. Es stellt sich bei einem stationären Vorgang (nach einiger Zeit) längs dem Katalysator und im freien Gasraum eine konstante Konzentrations- und Umsatz-Verteilung ein, die als Ergebnis des Einflusses von zahlreichen Faktoren angesehen werden muß. Durch systematische Änderung der maßgebenden Faktoren kann man nach Willkür den Prozeß weitgehend modifizieren und somit immer neue Beziehungen aufklären.

Reagiert eine Molekülart bei jeder Berührung mit dem Katalysator, so fällt (bei dieser 100-proz. Stoßausbeute) längs dem Katalysator (z. B. Platin-Capillare) ihre Konzentration am schärfsten ab; die Reaktionszone, in welcher diese Molekülart zum größten Teil (z. B. bis auf 90—95%; man kann auch die Zone des $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{3}$ usw. Umsatzes in Vergleich ziehen) umgesetzt wird, ist also hierfür die kürzeste. Unterschreitet die Stoßausbeute einen gewissen Betrag, so dehnt sich mit ihrer weiteren Verminderung der Reaktionsort längs dem Katalysator immer mehr und mehr aus, und die Breite der Reaktionszone kann demnach etwa als Maß für die Stoßausbeute wie auch für die Wirksamkeit des Katalysators dienen. Findet für diese Molekülart ein beträchtlicher Umsatz außerhalb der Katalysator-Oberfläche im freien Gasraum statt, so muß ihre Konzentration entsprechend schärfer abfallen; es ist möglich, aus den Abweichungen von den „rein katalytischen“ Verhältnissen (Reaktionsgeschwindigkeit im freien Gasraum praktisch gleich null oder sehr klein gegenüber der am Katalysator) diesen Umsatz zu eliminieren (auch durch systematisches Variieren des Verhältnisses: freier Gasraum/Katalysatorfläche).

Bei schnell verlaufenden Reaktionen, wie Ammoniak-Oxydation am kompakten Platin bei hohen Temperaturen, ist für die bequeme Messung hohe Geschwindigkeit der Gasströmung erforderlich; auch wird hier (durch weitgehende Unterdrückung der Diffusion gegen die Strömung) die mathematische Lösung des Diffusionsproblems erheblich vereinfacht.

Unter Berücksichtigung der oben und in Abhandlung III erwähnten störenden Nebenerscheinungen (thermischer Zerfall, Explosionszone, Tur-

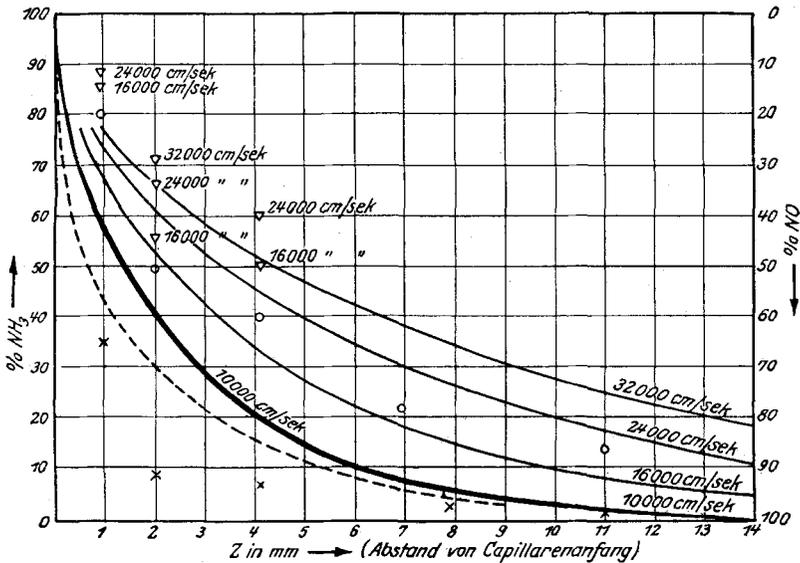
bülenz usw.), kann man aus den Versuchsergebnissen schließen, daß die theoretisch (für sehr lange Röhren) abgeleiteten Gleichungen 1 u. 2 den Verlauf der Verbrennung wenigstens in erster Näherung gut wiedergeben. Jedoch konnte der Einfluß der Störungserscheinungen nicht so quantitativ gefaßt und weitgehend vermindert werden, daß eine Entscheidung darüber ermöglicht wurde, unter welchen Bedingungen Gleichung 1 oder 2 (S. 2006 bzw. 2007) zu bevorzugen ist, oder ob für die numerischen Koeffizienten $A_1, A_2, \dots B_1, B_2, \dots$ der allgemeinen Gleichung:

$$3. \quad v_z = v_0 (A_1 e^{-B_1 \frac{Dz}{a^2 v}} + A_2 e^{-B_2 \frac{Dz}{a^2 v}} + \dots)$$

etwas andere Werte¹⁵⁾ eingesetzt werden müssen.

Da das Verhältnis Strecke zu Geschwindigkeit gleich Zeit ist, $z/v = t$, kann man den Konzentrations-Abfall, statt räumlich, als Funktion der Zeit betrachten. Der Zeitverlauf ist also noch von der Diffusionskonstante und dem Röhrenradius abhängig. Diese einfache Beziehung trifft jedoch nur bei großer Stoßausbeute zu (hier bestimmt der Diffusionsvorgang als langsamster den Zeitverlauf); bei kleiner Stoßausbeute dagegen wird das Problem immer verwickelter.

Fig. 1.



----- berechnet nach Gl. 2 o o o o o NO } gefunden bei
 ————— berechnet nach Gl. 1 x x x NH3 } $v_0 = 10000 \text{ cm/sec}$
 ΔNO gefunden bei $v_0 = 16000, 24000 \text{ u. } 32000 \text{ cm/sec.}$

¹⁵⁾ So hat Townsend in seiner ersten Mitteilung — Philos. Magazine [5] 45, 459 [1898] — bei etwas anderen Grenzzannahmen für diese Koeffizienten folgende Werte berechnet: $A_1 = 4 (2.04)^{-2}$; $B_1 = (2.04)^2$; $A_2 = 4 (5.52)^{-2}$; $B_2 = (5.52)^2$; $A_3 = 4 (8.65)^{-2}$; $B_3 = (8.65)^2$; die danach konstruierte Kurve liegt unweit von der nach Gleichung 2 berechneten.

2. Stoßzahl und thermischer Zerfall: Zur weiteren Betrachtung der Vorgänge in der Verbrennungs-Capillare sind hier kurz einige Daten erwähnt. Ist P Partialdruck, T absolute Temperatur und M Molekulargewicht, so stoßen in Zeiteinheit auf 1 qcm Oberfläche bekanntlich etwa $u = p/\sqrt{2\pi MRT}$ Gramm-Mole eines Gases, oder $n = 2.7 \times 10^{25} P/\sqrt{MT}$ Molekeln (ungerechnet für P in Atmosphären)¹⁶⁾. Eine Überschlagsrechnung ergab, daß bei Atmosphärendruck, 1100°, $v_0 = 10000$ cm/sek, $a = 0.09$ mm, $O_2/NH_3 = 2$ — also bei den Bedingungen, welche den Versuchen der Tabelle 2 naheliegen, jedes Molekül auf dem Wege von $z = 1$ cm längs der Capillare im Mittel etwa 115-mal¹⁷⁾ mit der Katalysator-Oberfläche in Berührung kommt. Es sind gewiß erhebliche Abweichungen von diesem Mittel vorhanden; so lehren die Gleichungen 1 und 2, daß stets ein gewisser Teil der Ammoniak- oder Sauerstoff-Moleküle die Capillare durchströmt, ohne deren Wände zu berühren.

Die errechnete mittlere Stoßzahl betrifft auch den ursprünglich (als NH_3) aufgewandten gebundenen Stickstoff, welcher in Form von NH_3 , HNO , . . . NO , N_2 mit dem Katalysator in Berührung kommt. Bei Sauerstoff-Überschuß kommen (wegen des schnellen Umsatzes) nur einige Stöße auf die beiden ersten; der überwiegende Stoßanteil fällt auf das recht stabile Stickoxyd. Dank der sehr geringen Stoßausbeute beim thermischen Zerfall des Stickoxyds, wird dieses auch bei hohen Temperaturen nur langsam zersetzt. Jedoch bringt sein Zerfall eine merkliche Veränderung in seiner räumlichen Konzentrations-Verteilung längs einer langen Capillare hervor: die Stickoxyd-Kurve erreicht bei einer gewissen Entfernung z von dem Capillarenanfang ein Maximum und fällt danach langsam ab. Die Ermittlung der Lage (z -Werte) und Größe (in % q_0) dieses Maximums ist insofern von Interesse, als hier eine einfache Beziehung besteht: es wird pro Zeiteinheit ebensoviel Stickoxyd gebildet (aus NH_3 , vielmehr aus HNO) wie zersetzt.

3. Ammoniak-reiche Gasgemische: Wegen des eminent beschleunigenden Einflusses des Katalysators auf die Reaktionen sind besonders die Konzentrations-Verhältnisse unmittelbar am Reaktionsort von Bedeutung¹⁸⁾. Ist Sauerstoff im Überschuß, so kann man den Ausfall der Reaktion III durch die gegenüber dem Sauerstoff verschwindend kleine Ammoniak-Konzentration leicht erklären. Ein für die Stickoxyd-Ausbeute „idealer“ Katalysator muß demnach fähig sein auch bei kleinem Sauerstoff-Überschuß unweit von dem Anfangsverhältnis $O_2/NH_3 = 1.25$ seine Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt zu erhalten. Von diesem Verhältnis an abwärts tritt beim schnell verlaufenden Prozeß (hohen Temperaturen) aus stöchiometrischen Gründen ein

¹⁶⁾ Langmuir, Physikal. Ztschr. **14**, 1273 [1913]. Ztschr. Elektrochem. **26**, 197 [1920]. — $R = 83.15 \times 10^6$ Erg/Grad; für p in mm ist $n = 3.556 \times 10^{22} p/\sqrt{MT}$. Eigentlich müßte hier noch die Sotherlandsche Beziehung für die mittlere freie Weglänge berücksichtigt werden.

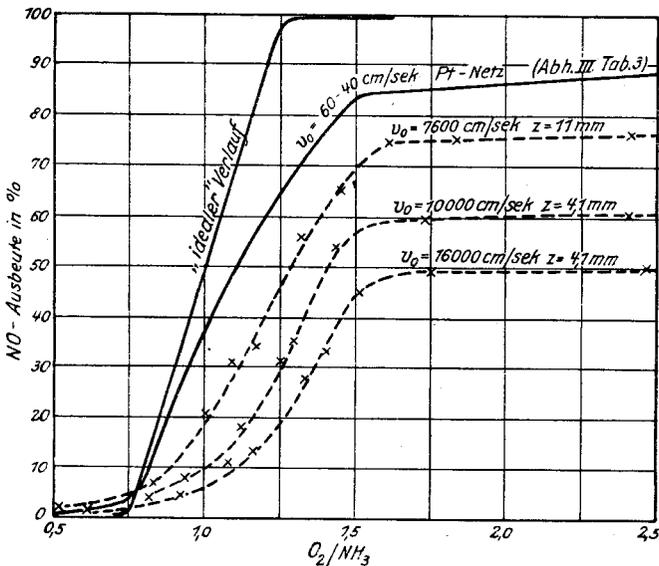
¹⁷⁾ Diese Zahl wächst mit steigendem Verhältnis von Oberfläche des Rohres zu dessen Rauminhalt, welches gleich $2/a$ ist.

¹⁸⁾ Bodenstein, Ztschr. angew. Chem. **40**, 174 [1927], stellt meiner Theorie eine andere gegenüber, in welcher u. a. angenommen wird, daß die Bildung von Stickoxyd aus Nitroxyl nicht an den Katalysator gebunden ist, da sie sich im freien Gasraum bei fast jedem Zusammenstoß vollzieht, ferner, daß die Verminderung der Stickoxyd-Ausbeute bei extrem niederen Temperaturen durch Zersetzung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff hervorgerufen wird. Daß ich mit diesen Anschauungen nicht übereinstimme, geht aus meiner früheren und der vorliegenden Arbeit hervor.

wachsender Sauerstoff-Mangel¹⁹⁾ ein und die Stickoxyd-Ausbeute fällt stark ab. Nun ist von Interesse, wie sich dabei die Umsatzverteilung längs eines (ungenügend langen) Capillarrohres gestaltet.

Aus den in Figur 2 dargestellten Kurven (Versuche, Tabelle 4) ist u. a. ersichtlich, daß je nach der Capillarlänge und der Strömungsgeschwindigkeit bei einem gewissen Anfangsverhältnis O_2 zu NH_3 (in vorliegenden Versuchen bei etwa 1,5) die Stickoxyd-Ausbeutekurven scharf abfallen, ohne die Idealkurve zu erreichen, welche den Bruttoverlauf eines ideal-katalytischen Prozesses in genügend langen Capillaren wiedergibt²⁰⁾. Bei längeren Capillaren ist dieser Abfall nicht so scharf ausgeprägt (zum Teil durch die größere thermische Stickstoff-Bildung), jedoch sind es immer ausgesprochene S-Kurven. Auch die Ausbreitung der Reaktionszone hat einen Einfluß auf den Kurvenverlauf²¹⁾.

Fig. 2.



Der thermische Zerfall des leicht zersetzlichen Ammoniaks wird mit steigendem Gehalt des letzteren im Gasmisch immer beträchtlicher. Das Auftreten des Wasserstoffs neben nicht verbrauchtem Sauerstoff im Endgas kann auch zum Teil durch die Reaktion III im freien Gasraum (wo die

¹⁹⁾ Hier werden nur die Verhältnisse bei einem stationären Prozeß betrachtet, denn es muß von dem Beginn des Prozesses ab immer eine gewisse Zeit verlaufen, bis sich an der Katalysator-Oberfläche ein dem Verhältnis der Anfangskonzentration O_2/NH_3 entsprechender Zustand einstellt.

²⁰⁾ Zu den Kriterien dieses „idealen“ Prozesses gehören: ausschließlich katalytische Reaktionen, vollständige Ausnutzung des O_2 , restloser Verbrauch von NH_3 , keine thermische Dissoziation des NO , kein Auftreten von H_2 im Endprodukt.

²¹⁾ Es handelt sich hier sozusagen um das Verhältnis der Länge der angewandten Capillare zu der der Reaktionszone, welche sich in einer ausreichend (theoretisch: unendlich) langen Capillare bei denselben Versuchsbedingungen ausbildet.

H₂-Verbrennung trägt ist) verursacht werden. Es kann auch bei Mangel an Sauerstoff am Katalysator das Nitroxyl dort in Wasserstoff und Stickoxyd zerfallen.

Die genaue Aufklärung des inneren Mechanismus der Reaktion II (siehe Abhandlung III, Fußnote 14) bedarf noch weiterer spezieller Versuche. Es ist dabei, außer der Bestimmung von Ammoniak und Stickoxyd, eine genaue Analyse der sonstigen Gasprodukte (H₂, O₂, H₂O) notwendig; auch eine weitere Erforschung der verwandten Prozesse, wie der Oxydation von Cyanwasserstoff²²⁾, Cyan u. a. oder der Stickoxyd-Reduktion zu Ammoniak, wird hier von Nutzen sein.

4. Mehrstoff-Katalysatoren: Die an Capillaren aus kompaktem Platin gewonnenen Überlegungen können auch auf andere Kontakte übertragen werden. Denkt man die Platin-Capillare (von der Länge $l_1 = \sum \Delta z_1$) in kleine Elementarröhrchen von der Länge Δz_1 zerteilt, welche durch analoge Elementarröhrchen von der Länge Δz_2 aus einem vollkommen (wenn auch nur für einen gewissen Temperaturbereich) unwirksamen Stoff getrennt sind, so kommt man zu einer neuen Kontaktpillare von der Länge $l_2 = \sum \Delta z_1 + \sum \Delta z_2$ und geringerer spezifischer Wirksamkeit. Das Diffusionsproblem ist hier verwickelter, da sich im allgemeinen die (Konzentrations-)Verhältnisse am Ende eines jeden aktiven Elements Δz_1 auf dem Wege durch den inaktiven Δz_2 zum nächsten aktiven Element verändern. Nur bei $\lim \Delta z_2 = 0$ (und $\lim \Delta z_1 = 0$) sind einfache Beziehungen zu erwarten; diese können jedoch erst durch Vergleich der Breite der Reaktionszone (z. B. für den 50-proz. Umsatz) bei der so zusammengesetzten und der kompakten Capillare ermittelt werden. Es sei hier noch bemerkt, daß bei größeren Δz_2 immer die Gefahr der Entstehung einer Explosionszone unmittelbar hinter dem Katalysator-Element vorhanden ist.

In Wirklichkeit hat man in den inhomogenen Mehrstoff-Katalysatoren (z. B. Röhren aus Platin-Asbest-Pappe oder aus oxydischen Substanzen) sozusagen wirksame Katalysator-Inseln²³⁾ auf dem Trägerfeld zerstreut. Bedenkt man ferner, daß die Trägersubstanz einerseits nie ganz unwirksam ist (sowohl für die Oxydation als auch für den thermischen Zerfall) und andererseits auch die Wirksamkeit der Katalysator-Inseln positiv oder negativ beeinflussen kann, so wird die ungeheure Fülle der hier möglichen Fälle erkennbar.

Die hohen Stickoxyd-Ausbeuten, die man mit Kontakten von geringerem Katalysator-Gehalt (z. B. Asbest mit nur einigen Promillen Rhodium) oder mit „aktivierten“ metalloxydischen Kontakten in einem gewissen Temperaturbereich erhalten kann, zeigen, daß die zur Stickstoff-Bildung führenden Einflüsse weitgehend vermindert werden können. Dabei lassen im allgemeinen die beträchtlichen Schichtdicken keine hohe Betriebs-Temperatur zu. Viel-

²²⁾ Bei der Verbrennung von HCN (oder [CN]₂) wird unter speziellen Bedingungen (so an den für die CO-Verbrennung schwach wirksamen Katalysatoren) das Kohlenoxyd nur zum Teil zu Kohlensäure oxydiert. In diesem Fall muß die in Abhandlung III, S. 169, besprochene Idealkurve, welche nur für die vollständige Oxydation zu CO₂ gilt, eine entsprechende Verschiebung erfahren.

²³⁾ Auch hier ist, besonders bei niedrigen Temperaturen, nur ein Teil der Oberfläche wirksam.

mehr sucht man durch passende Zuschläge und geeignete Substanzverteilung den optimalen Temperaturbereich nach möglichst niedrigen Temperaturen hin zu erweitern und möglichst die Überhitzung des Kontakts zu vermeiden.

359. Felix Seidel und Wilhelm Dick: Über die Anhydroverbindungen des *o*-Amino-benzaldehyds. (2. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. August 1927.)

Kürzlich berichtete F. Seidel¹⁾ über Anhydro-tris- und -tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd. Die für Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd aufgestellte Konstitutionsformel (I) mit je einer Aldehyd- und Aminogruppe war damit begründet worden, daß sich erstens von der Substanz nur eine Mono-acetylverbindung herstellen ließ. Es wurde der Schluß gezogen, daß in dem Molekül nur eine Aminogruppe acetyliert wird; denn für etwa vorhandene Iminogruppen wäre gleichfalls zu erwarten gewesen, daß sie mit Acetanhydrid reagiert hätten. Zweitens gelang der Nachweis der einen Aldehydgruppe durch Verschmelzen mit *p*-Nitranilin²⁾.

Neuerdings hat E. Bamberger³⁾ gleichfalls über Anhydro-tris-*o*-aminobenzaldehyd in einer Arbeit berichtet, hat aber der Verbindung eine andere Konstitutionsformel (II) gegeben. Ein Beweis dafür ist, wie Bamberger ausdrücklich bemerkt, zwar nicht erbracht worden, aber vielleicht stützt er sich, ohne besonders darauf hinzuweisen, auf die Tatsache, daß sein Schüler Weitnauer⁴⁾ an der Substanz die Liebermannsche Nitrosamin-Reaktion feststellen konnte; letzterer verzichtete jedoch auf die Reindarstellung und Analyse des Nitrosamins.

Inzwischen haben wir die Bearbeitung dieses Gebietes weitergeführt und haben auf Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd unter Bedingungen, welche die Hydrolyse vermeiden, salpetrige Säure einwirken lassen. Im Höchsthfall werden in den Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd zwei⁵⁾ und in seine Mono-acetylverbindung (bisher III) eine NO-Gruppe eingeführt. Die Nitrosamine sind farblose, gut krystallisierte Substanzen. Molekulargewichts-Bestimmungen konnten uns neben Totalanalysen beweisen, daß das Molekülskelett dabei keine Aufspaltung erleidet. Den Versuch, die NO-Gruppen in wasser-freien Lösungsmitteln durch Salzsäuregas wieder abzuspalten, haben wir absichtlich unterlassen, weil nach unseren Erfahrungen diese Reaktion in den vorliegenden Fällen leicht zu weitergehenden Veränderungen führen muß. Den neuen Ergebnissen werden die Formeln I und III nicht gerecht, hingegen erklären die Bambergerschen II und IV⁶⁾ mit den im Molekül vorhandenen zwei Iminogruppen sehr gut unsere neuen Versuchsergebnisse. Der Dinitroso-

¹⁾ B. 59, 1894 [1926].

²⁾ Das Kondensationsprodukt enthält nur immer von der Reinigung her 1 Mol. des Lösungsmittels in besonders fester Bindung. Neuerdings haben wir festgestellt, daß es auch durch 3-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 139° nicht entfernt wird.

³⁾ B. 60, 314 [1927].

⁴⁾ H. Weitnauer, Dissertat., Zürich 1904.

⁵⁾ Als Zwischenprodukt gelang es uns, das zugehörige Mononitrosamin zu erhalten. Die Konstitution dieser mono-substituierten Verbindung wird nachher (S. 2020) noch erörtert.