

17. Erich Tiede und Emil Hey: Über aktiven Stickstoff und Ammoniak-Bildung im Glimmstrom in Abhängigkeit vom Elektroden-Material unter Berücksichtigung katalytischer Probleme.

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

(Vorgetragen in d. Sitzung am 12. Dezember 1932 von Hrn. E. Tiede; eingegangen am 19. Dezember 1932.)

Die vorliegende Experimental-Untersuchung benutzt die in früheren Arbeiten gewonnene Erkenntnis der atomaren Natur des chemisch reagierenden aktiven Stickstoffs, um die oft studierte Bildung von Ammoniak im Glimmstrom in Beziehung zu dem Elementarvorgang der Stickstoff-Aktivierung an verschiedenen Elektroden zu setzen. In der vor einiger Zeit hier veröffentlichten Arbeit von E. Tiede und H. Chomse¹⁾ war eine quantitative Bestimmung der Atom-Konzentration des außerhalb der aktivierenden Entladung existenz- und reaktionsfähigen aktiven Stickstoffs durch Abfangen der Stickstoffatome an kaltem geschütteltem Quecksilber und anschließende Bestimmung des aus der Quecksilber-Stickstoff-Verbindung gewonnenen Ammoniaks als zuverlässig erprobt worden.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit haben wir die Ausbeuten an atomarem Stickstoff ermittelt in Abhängigkeit von Elektroden aus Aluminium, Wolfram, Nickel, Eisen, Kupfer und Platin, zwischen denen unter völlig vergleichbaren Bedingungen aktiver Stickstoff in bekannter Weise durch kondensierte Entladungen erzeugt wurde. Nach mühevoller Einarbeitung waren alle Versuche ausgezeichnet reproduzierbar²⁾. Besondere Aufmerksamkeit wurde hierbei den Wand-Einflüssen gewidmet und in besonderen Versuchen festgestellt, daß die nach Bestimmung der Atom-Konzentration an einem Elektroden-Material notwendige Reinigung des Reaktionsraumes nichts an den konstanten Bedingungen für den Vergleich mit dem nächsten Elektroden-Material zu ändern vermochte.

Während im ersten Teil der Arbeit der außerhalb der Entladung existenzfähige atomare Stickstoff in seiner Konzentration unter dem Einfluß der rekombinierenden Wirkung der verschiedenen Elektroden und der aus ihnen bei der Entladung auf den Wandungen des Aktivierungsraumes gebildeten Beschläge (Metalle, Nitride) quantitativ untersucht wurde, bringt der zweite Teil dieser Arbeit die Bestimmung der Ammoniak-Ausbeuten, die sich bei Behandlung einer Mischung von 70 % N₂ und 30 % H₂ im Glimmstrom zwischen den gleichen Elektroden im gleichen Reaktionsraum unter auch sonst gleichen Bedingungen ergeben. Unsere Arbeits-Hypothese, durch Vergleich beider Versuchsreihen Einblick in den Primärvorgang der Ammoniak-Bildung zunächst hinsichtlich der Rolle der Stickstoff-Atome zu gewinnen und gleichzeitig neuartiges experimentelles Material für die Ammoniak-Katalyse beizubringen, hat sich nach unserer Meinung voll bewährt.

Die allgemeine Versuchs-Anordnung ist in der Figur I gegeben: In der Vorlage A wird der molekulare Stickstoff auf den notwendigen hohen Reinheitsgrad gebracht,

¹⁾ B. 63, 1839 [1930].

²⁾ Für alle Einzelheiten wird auf die im Titel gleichlautende Dissertation von Emil Hey, Berlin 1933, hingewiesen. Hier auch die Fortsetzung der Bibliographie der Arbeiten über „Aktiven Stickstoff“ der Dissertat. Chomse.

wobei das auf 600° erhitze, mit Kupfer beschickte Rohr die sehr geringen Sauerstoff-Reste nicht absorbierte, die nach den bekannten früheren Erfahrungen für die richtigen, zur optimalen Aktivierung notwendigen Wandverhältnisse erforderlich sind. Durch die mit Feilstrichen versehenen Hähne h_1 und h_2 gelangte der Stickstoff in den unter ver-

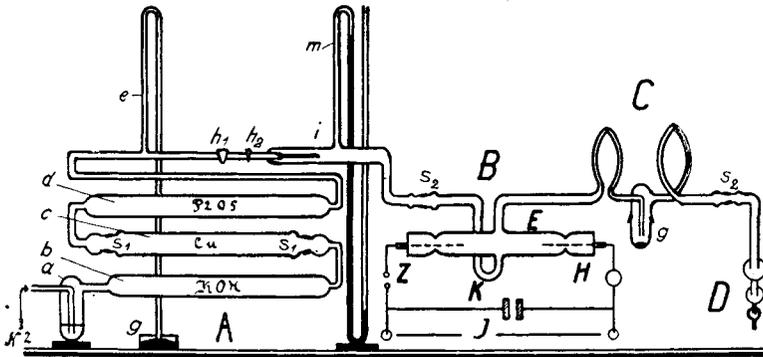


Fig. I.

minderten Druck stehenden Teil der Apparatur, wobei die Capillare i wirksam mit zur gleichmäßigen Regulierung des Druckes diente.

Die Elektroden im in Figur II gesondert abgebildeten Entladungsrohr, dem wichtigsten Teil der Versuchs-Anordnung, mußten leicht auswechselbar sein und die Gefäßwände sich mit chemischen Mitteln leicht reinigen lassen. Der Entladungsraum E —

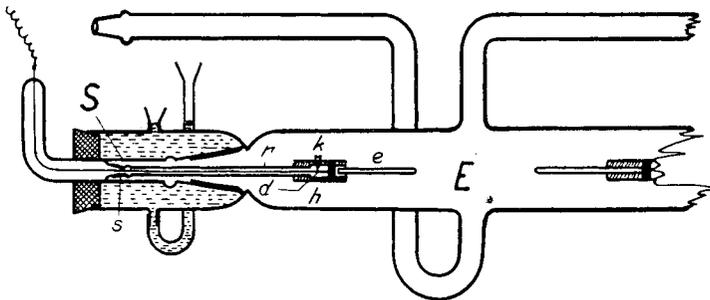


Fig. II.

20 cm lang, 3 cm weit — wurde von den die Stromzuleitungen und die Elektroden tragenden Schliffkappen S seitlich abgeschlossen. Die Schliffe konnten nur mit Quecksilber gedichtet werden, da Vakuum-Fett oder sirupöse Phosphorsäure in den Entladungsraum eindringen und den aktiven Stickstoff zerstörten. Die Elektroden e , Rundstäbe von 30 mm Länge und 3 mm Durchmesser, wurden fest eingeklemmt in die mit Längsschlitz versehenen, federnden Enden der aus Aluminium angefertigten Halter h . Der Abstand der Elektroden betrug bei allen Versuchen 43 mm. Die Halter, durch die Schraubchen k im Kontakt mit den Zuleitungsdrähten d , saßen auf den Quarzrollen r , da Glasrohre wegen der Natrium-Abgabe bei den Entladungen störten. Die inneren Schliffe s verbanden die Quarzrohre mit den gläsernen Kappen S . Der notwendig immer gleiche Abstand vom Entladungsrohr zum Reaktionsgefäß war durch die Schliffverbindung s_2 (Fig. I) gegeben.

Die maximale Schlagweite des zur elektrischen Aktivierung benutzten, mit Gleichstrom (220 Volt; 3 Amp.) und Quecksilber-Turbinen-Unterbrecher betriebenen Induktors war 50 cm. Im Entladungskreis (Fig. I) lagen der Kondensator K (0.006 Mikro-farad), das Hitzdraht-Amperemeter H, die regulierbare Zink-Funkenstrecke Z und das eigentliche Entladungsrohr E. Bei einer effektiven Entladungs-Stromstärke von 2.4 Ampere betrug der Scheitelwert der mit einer Meßfunkenstrecke bestimmten Stoßspannung etwa 8000 Volt. Das Frequenzband des gedämpft schwingenden Systems lag bei $\lambda = 180$ m. Die Entladung war asymmetrisch. An der während des Öffnungsstromes des Induktors als Kathode fungierenden Elektrode bildete sich ein Glimm-Bogen aus; in der anderen Richtung, bei der vom schwächeren Schließungsstrom bewirkten Rückzündung, blieb die Entladung auf der Stufe des Glimm-Stromes stehen. Um die von Kapazität und Selbstinduktion abhängige Frequenz konstant zu halten, wurden stets alle äußeren Dimensionen des Entladungs-Kreises unverändert belassen. Die gleiche Stromstärke konnte durch Nachregulieren der Zink-Funkenstrecke innegehalten werden. Die vom Elektroden-Material bewirkten Änderungen des Stromkurven-Verlaufes, der den Aktivierungsgrad mitbestimmt^{2a)}, waren unerheblich und brauchten nicht berücksichtigt zu werden³⁾.

Das zu den Konzentrations-Bestimmungen an Stickstoffatomen benutzte Gefäß ist im Teil C der Figur I abgebildet und entsprach in allen Dimensionen dem früher von H. Chomse benutzten. Bei ruhendem Quecksilber erstreckte sich das mit dem Vorhandensein von Stickstoffatomen zusammenhängende, charakteristische gelbe Nachleuchten bis in die Pumpe (D). Beim mechanischen Schütteln des mit Quecksilber beschickten Gefäßes mit Hilfe eines Motors zerriß die Oberflächenschicht am Quecksilber, die Reaktion setzte ein, und das gelbe Nachleuchten war völlig ausgelöscht. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde das Quecksilber-Stickstoff-Reaktionsprodukt in einer Mikro-Apparatur mit NaOH destilliert und das gebildete Ammoniak mit $\frac{1}{100}$ -n. HCl und Methylorange titriert.

Parallel zu den Konzentrations-Bestimmungen wurde rein qualitativ das Nachleuchten bei Benutzung der verschiedenen Elektroden beobachtet und aus den Intensitäts-Veränderungen des Nachleuchtens ebenfalls auf die verschiedene Konzentration an N-Atomen geschlossen.

Im zweiten Teil der Arbeit, bei der Ammoniak-Synthese zwischen den verschiedenen Elektroden in der Glimmentladung, wurde an die Stelle des Schüttelgefäßes ein U-Rohr in die Apparatur eingeschaltet. In ihm wurde mit flüssiger Luft das jeweils gebildete Ammoniak direkt ausgeföhren und dann nach Auffüllung der Apparatur mit Stickstoff unter Atmosphärendruck mit schwach schwefelsaurem Wasser versetzt und ebenfalls titrimetrisch bestimmt.

Vor Beginn des eigentlichen, quantitativ durchgeführten Versuches wurde immer zum Ausgleich der beim jeweiligen Öffnen und Reinigen der Reaktionsgefäße zu erwartenden Unregelmäßigkeiten etwa 80 Min. unter den elektrischen Bedingungen der Konzentrations-Bestimmungen oder der Ammoniak-Synthese bei dem Versuchsdruck ein Leerlauf im Stickstoffstrom vorgenommen und damit eine sehr befriedigende, immer reproduzierbare Stabilität des Entladungsstrecken-Zustandes erreicht.

Die vergleichenden Angaben in der Tabelle I mögen ein Bild von der erreichten Gleichmäßigkeit der Versuchs-Bedingungen geben.

^{2a)} vergl. Bay u. Steiner, Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 93 [1930].

³⁾ Wir danken Hrn. Dr. M. Knoll für frdl. Beratung.

Tabelle I.

Reproduzierbarkeit des Wandzustandes und Unterschied bei Verwendung von Al- und Ni-Elektroden. $J_{\text{eff}} = 1.5 \text{ Amp.}$, $t = 15 \text{ min.}$, $p = 2 \text{ mm.}$

| Elektroden | Atom-Konzentrat. in mg Ammoniak. | | | |
|------------|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| | Anfangswerte | Nach der 1. Säuberung | nach der 2. | nach der 3. |
| Al | 0.32 | 0.35 | 0.32 | 0.33 |
| | 0.31 | — | — | 0.36 |
| | 0.35 | — | — | 0.34 |
| | — | — | — | 0.37 |
| Ni | — | — | — | 0.35 |
| | — | — | — | 0.14 |
| | — | — | — | 0.14 |
| | — | — | — | 0.10 |
| | — | — | — | 0.11 |

In allen Fällen war zu Beginn der Versuchsreihen das Nachleuchten sehr intensiv. Wenn aber die Wände des Entladungsgefäßes sich erhitzen, entgasten und mit kathodisch verdampftem Metall bedeckten, so verblaßte es mehr oder weniger, und die charakteristischen Unterschiede kamen hervor.

In der Tabelle II ist der im ersten Teil unserer Untersuchung ermittelte Einfluß des Elektroden-Materials auf den aktiven Stickstoff zusammengestellt. Platin als Elektroden-Material wurde von uns erst Monate nach Abschluß der Arbeit nachträglich untersucht und dabei besonders die so notwendige, sehr befriedigende Reproduzierbarkeit aller Bedingungen bei kritischer Durchführung der Experimente festgestellt. Konzentrations-Bestimmungen bei Verwendung von Platin-Elektroden wurden hier nicht vorgenommen, sondern nur die noch stärker als Eisen auslöschende Wirkung auf das Nachleuchten ermittelt.

Tabelle II.

Einfluß des Elektroden-Materials auf den aktiven Stickstoff.
 $J_{\text{eff}} = 2.4 \text{ Amp.}$ $t = 10 \text{ Min.}$ $p = 2 \text{ mm.}$

| Metalle | Atom-Konzentrat. in mg Ammoniak | | | | Nachleuchten |
|------------|---------------------------------|--------|--------|------|--------------|
| Al | 0.17 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | stark |
| W | 0.14 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | ↓ |
| (Mg) | (0.11) | (0.10) | (0.09) | — | ↓ |
| Ni | 0.02 | 0.03 | 0.02 | — | ↓ |
| Fe | 0.01 | 0.01 | — | — | schwach |
| Cu | 0.00 | — | — | — | aus |
| Pt | — | — | — | — | fast aus |

Die charakteristischen Minimalwerte der Tabelle II zeigen, daß die Fähigkeit der Metalle, das Nachleuchten zu schwächen, zunahm in der Reihe:

Aluminium — Wolfram — — Nickel — Eisen — (Platin) — Kupfer.

Schon mit bloßem Auge war der zwischen Aluminium und Wolfram einerseits und Nickel, Eisen, Platin und Kupfer andererseits bestehende Unterschied deutlich wahrnehmbar. Die geringe rekombinierende Wirksamkeit von Aluminium und Wolfram war vermutlich auf Nitrid-Bildung mit-

zurückzuführen. Hierfür sprach, daß auch Magnesium-Elektroden das Nachleuchten nur wenig schwächten und wohl noch weniger geschwächt haben würden, wenn sie nicht durch Eisen verunreinigt gewesen wären. Nach unserer Annahme nun waren bei den Metallen mit geringer Atom-Konzentration des aktiven Stickstoffs, also den das Nachleuchten schwächenden oder ganz auslöschenden, die freien Atome stark sorbiert und zu Molekülen rekombiniert worden. Das Nachleuchten, das nach der herrschenden Auffassung auf einer homogenen Volumen-Reaktion beim Zusammenstoß metastabiler Atome mit metastabilen Molekülen aus der aktivierenden Entladung beruht, blieb bei den nicht wirkenden Metallen (Al, W, Mg) länger bestehen, da die gebildeten Nitride vor allem an den Wandungen keine oder nur schwache Rekombination bei entsprechend geringer Sorption der Atome hervorrufen.

In der folgenden Tabelle III ist der experimentell ermittelte Einfluß der Wände auf das Nachleuchten enthalten.

Tabelle III.

| Einfluß der Wände auf das Nachleuchten. | | | | | | |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|------|------|
| Anordnung | | $J_{\text{eff}} = 1.5 \text{ Amp.}$ | $t = 15 \text{ Min.}$ | $p = 2 \text{ mm.}$ | | |
| | | Atom-Konzentrat. in mg Ammoniak | | | | |
| A) | Al-Elektroden in Al-Wand | 0.33 | 0.36 | 0.34 | 0.37 | 0.35 |
| B) | Ni-Elektroden in Al-Wand | 0.14 | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.11 |
| C) | Al-Elektroden in Ni-Wand | 0.18 | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.17 |

Nickel-Elektroden in einer durch kathodische Zerstäubung zwischen Al-Elektroden erzeugten Wand hatten also die unter B verzeichneten niedrigeren Werte ergeben. Dabei war entsprechend eine deutliche Abschwächung des Nachleuchtens zu beobachten. Daß diese Wirkung weniger von den Nickel-Elektroden ausging als von der Nickel-Wand, die der vorher durch kathodische Verdampfung von Aluminium erzeugten sich überlagert hatte, zeigte sich, als wieder Aluminium-Elektroden eingesetzt wurden. Das Nachleuchten hellte sich kaum auf, und die Konzentrationen (C) lagen nur wenig höher als vorher bei Nickel-Elektroden. Noch ausgeprägter war der Effekt, als die Al-Elektroden in einer durch kathodische Verdampfung von Kupfer gebildeten Wand sich befanden. In unmittelbarer Nähe der Elektroden war das Nachleuchten noch sichtbar; an den Wänden aber wurde es restlos zerstört.

Diese Feststellungen gaben Veranlassung, in einer besonderen Versuchsreihe durch Verschieben einer kompakten, in den Entladungsraum gebrachten Wand den Ort größter rekombinierender Wirksamkeit, d. h. den Entstehungsort des aktiven Stickstoffs, direkt zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde ein dem in Figur II abgebildeten Entladungsrohr analoges, aber mit einem großen Schliff versehenes Gefäß benutzt, in das 7 cm lange und 2.6 cm weite Glasrohre eingeführt werden konnten. In den der Entladung zugekehrten Enden dieser Rohre saßen die 3 cm langen Metallringe aus entsprechendem kompakten Blech geschnitten. Die Elektroden selbst bestanden bei dieser Versuchsreihe aus Aluminium.

Nach Strutt⁴⁾ war der Entstehungsort des aktiven Stickstoffs in der Nähe der Kathode zu suchen. Ein Nickel-Ring nun an derjenigen Elektrode,

⁴⁾ Proceed. Roy. Soc. (A) 92, 438 [1916].

welche Kathode des Glimm-Bogens war, setzte die Konzentration der das Rohr verlassenden aktiven Partikeln ebenso weit herab wie früher die Nickel-Elektroden.

Tabelle IV.

| Rekombinierende Wirkung von Kathode und Anode. | | | |
|---|---------------------------------|------|------|
| $J_{\text{eff}} = 2.4 \text{ Amp.}$ $t = 10 \text{ Min.}$ $p = 2 \text{ mm.}$ | | | |
| Aluminium-Elektroden. | | | |
| Anordnung | Atom-Konzentrat. in mg Ammoniak | | |
| 1. ohne Ring | 0.23 | 0.22 | 0.24 |
| 2. Ni-Ring um Kathode | 0.06 | 0.04 | 0.06 |
| 3. Ni-Ring um Anode | 0.24 | 0.23 | 0.22 |
| 4. W-Ring um Kathode | 0.08 | 0.08 | 0.09 |
| 5. Al-Ring um Kathode | 0.07 | 0.05 | 0.05 |
| 6. Aluminiumnitrid-Ring um Kathode | 0.13 | 0.15 | 0.13 |

Derselbe Nickel-Ring aber an der anderen Elektrode, der Kathode des entgegengesetzt zündenden Glimm-Stromes, blieb wirkungslos. Die Aktivierung erfolgte also praktisch nur an der Kathode des Glimm-Bogens; der Glimm-Strom trug zur Aktivierung in meßbarem Grade nicht bei. Unter diesen Umständen war es also statthaft, im folgenden wie bei einer Gleichstrom-Entladung zwischen Anode und Kathode zu unterscheiden.

Aluminium und Wolfram, die nur in Dampfform mit dem aktiven Stickstoff reagieren können, wirkten ähnlich rekombinierend wie Nickel und bestätigten damit die Vermutung, daß die Nitrid-Bildung es sei, die bei der kathodischen Verdampfung die Fähigkeit der beiden Metalle, das Nachleuchten zu schwächen, herabsetzte. Auf Nickel und Wolfram wurden oxydische Anlauffarben festgestellt. Ob mehr die Oxyde es waren, die hier die Vereinigung der Stickstoff-Atome beschleunigten oder die Metalle selbst, konnte natürlich nicht entschieden werden, da ja ein geringer Sauerstoff-Gehalt des molekularen Ausgangs-Stickstoffes, wie bereits erwähnt, zur Aktivierung notwendig ist. Daß bei der kathodischen Verdampfung des Aluminiums in metallischen Wänden in keinem Falle die Intensität des Nachleuchtens zunahm, auch nicht nach langer (8-stdg.) Betriebszeit, war offenbar darauf zurückzuführen, daß an den metallischen Oberflächen die Stickstoffatome zu schnell miteinander rekombinierten, als daß sie mit dem sich kondensierenden Aluminiumdampf Nitrid in merklicher Menge hätten bilden können.

Um die rekombinierende Wirkung eines definierten Nitrids zu studieren, wurde pulverförmiges, aus den Elementen hergestelltes Aluminiumnitrid mit der hydraulischen Presse auf ein Aluminiumblech aufgepreßt und in seiner Wirkung als Ring (Versuch 6) untersucht. Da $\frac{1}{3}$ der Oberfläche infolge von Unebenheiten nicht mit Nitrid bedeckt werden konnte, sind nicht die ganz hohen Werte erreicht, aber die deutlich höheren Konzentrationen zeigen überzeugend, daß Nitride weniger rekombinierend wirksam sind als die ihnen zugrunde liegenden freien Metalle.

Der erste Teil unserer Untersuchung war damit abgeschlossen. Zusammenfassend wurde also festgestellt, daß die Konzentrationen der die Entladung verlassenden, in der Nähe der Kathode gebildeten Stickstoffatome wesentlich unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen bestimmt sind

von der rekombinierenden Wirksamkeit der in den kathodischen Entladungsteilen befindlichen Oberflächen, und zwar, wegen der intensiven kathodischen Verdampfung, mehr von den Wandbeschlägen als von den Elektroden. Die rekombinierende Wirksamkeit der Elektroden und der von ihnen gebildeten Wände, d. h. ihre Fähigkeit, Stickstoffatome an der Oberfläche zu sorbieren und damit ihre Vereinigung zu Molekülen zu beschleunigen, nahm zu in der Reihe: Al — W — — Ni — Fe — Cu — (Pt). Das geringe Sorptionsvermögen der durch kathodische Verdampfung gebildeten Beschläge von Aluminium und Wolfram konnte auf Nitrid-Bildung zurückgeführt werden.

Die anschließend von uns in analogen Versuchsreihen untersuchte Ammoniak-Bildung in der Glimmentladung bei Verwendung der vorher benutzten Elektroden aus Al, W, Ni, Fe, Cu und Platin ist in ihren wesentlichen experimentellen Bedingungen bereits einleitend genügend gekennzeichnet worden. Wir geben daher gleich in der Tabelle V zusammengefaßt die Resultate.

•Tabelle V.

Einfluß der Elektroden auf die Ammoniak-Bildung.
 $J_{eff} = 2.4 \text{ Amp.}$ $t = 10 \text{ Min.}$ $p = 2 \text{ mm.}$

| Metalle | Ammoniak in mg | | | | | | |
|----------|----------------|------|------|------|------|------|------|
| W | 0.98 | 0.84 | 0.83 | 0.81 | — | — | — |
| Al | 1.12 | 1.04 | 1.05 | 1.11 | 1.24 | 1.09 | — |
| Ni | 1.41 | 1.46 | 1.42 | 1.48 | — | — | — |
| Cu..... | 1.74 | 1.52 | 1.75 | 1.69 | — | — | — |
| Fe..... | 1.68 | 1.66 | 1.80 | 1.77 | — | — | — |
| Pt | — | — | — | — | 2.29 | 2.15 | 2.04 |

Die Platin-Werte wurden nach Abschluß der eigentlichen Arbeit viele Monate später in der wieder zusammengestellten Apparatur nachträglich ermittelt, und es sei auf die zur Kontrolle wiederholten Aluminium-Werte, die sich sehr befriedigend den früheren anpassen, hingewiesen. Hierbei erklärt sich der etwas höher liegende Wert 1.24 zwanglos aus den noch nicht sofort wieder stabilen Wandverhältnissen.

Die kleinsten Konzentrationen wurden also an Wolfram-Elektroden erhalten, bei denen auch während des Versuches ein intensives Nachleuchten bestehen blieb; etwas höhere an Aluminium. Bei Nickel war nur noch ein schwacher Leuchtnebel vorhanden, die Ausbeuten stiegen entsprechend. Bei den anderen Metallen war kein Nachleuchten zu beobachten. Platin ergab die bei weitem höchsten Ausbeuten. Aus den Versuchen geht eindeutig als wichtiges Vergleichs-Resultat hervor, daß die Bildungs-Geschwindigkeit des Ammoniaks abhängt von der Konzentration der an den kathodischen Oberflächen sorbierten Stickstoffatome, wenn man zunächst den Reaktions-Partner Wasserstoff außer Betracht läßt. Die Reihenfolge der Metalle nach steigenden Ammoniak-Ausbeuten war: Wolfram, Aluminium, Nickel, Kupfer, Eisen und Platin. Die am aktiven Stickstoff ermittelte war: Aluminium, Wolfram, Nickel, Eisen, Kupfer, (Platin). In dieser Reihenfolge hätte die Bildungs-Geschwindigkeit natürlich nur dann steigen können, wenn die Konzentrationen der sorbierten Wasserstoffatome und die Geschwindigkeiten der chemischen Folgereaktionen hinreichend groß gewesen wären.

Es war offenbar Reaktions-Verzögerung eingetreten bei Wolfram und bei Kupfer. Bei ihnen also war die eine oder die andere der Voraussetzungen nicht erfüllt gewesen. Da nach Bonhoeffer⁵⁾ die rekombinierende Wirksamkeit der Metalle auf Wasserstoff abnimmt in der Reihe: Platin, Palladium, Wolfram, Eisen, Chrom, Silber, Kupfer, Blei, so ist es denkbar, daß am Kupfer die Wasserstoffatom-Konzentration relativ klein geworden war, und daß deshalb die Reaktions-Geschwindigkeit nicht in dem Maße stieg, wie man auf Grund des Sorptionsvermögens für Stickstoffatome hätte erwarten dürfen. Auch bei Wolfram könnte man eine ähnliche Deutung geben. Hier könnte aber auch eine Zwischenverbindung, nämlich das von Schwamberger und Hodler⁶⁾ beim Abbau von Ammoniak an Wolfram gefundene, recht beständige $W_2(NH)$ verantwortlich gemacht werden. Die Reaktions-Trägheit dieses Produktes vermag nicht nur die geringe Bildungs-Geschwindigkeit des Ammoniaks zu erklären, sondern — da bei relativ langsamer Umsetzung auch die rekombinierend wirksamen Stellen blockiert werden könnten — auch die zwischen Aluminium und Wolfram eingetretene Umkehrung in der Intensität des Nachleuchtens. Zu einer eingehenderen Diskussion müßte man aber genauere Kenntnis als bisher von der Kinetik sämtlicher Teilprozesse der Brutto-Reaktion besitzen.

Bei angenommenem hinreichend schnellem Verlauf der chemischen Folgereaktionen wird die Bildungs-Geschwindigkeit des Ammoniaks in Abhängigkeit von den Metallen bestimmt sein von den absoluten Konzentrationen und dem Konzentrations-Verhältnis der in der Entladung entstandenen Atome von Stickstoff und Wasserstoff, von den Gefäß-Dimensionen, von der Elektroden-Anordnung, Oberflächen-Entwicklung (kathodische Verdampfung), Temperatur, Strömungs-Geschwindigkeit, photochemischen Beeinflussungen usw. Sie kann also in jedem Reaktions-System eine andere sein, falls überhaupt die Möglichkeit besteht, daß Unterschiede auftreten können. Während z. B. Alsfeld und Wilhelm⁷⁾ zwischen Kupfer, Eisen und Wolfram keine Unterschiede fanden, stieg bei Versuchen von E. Briner⁸⁾ und Mitarbeitern die Bildungs-Geschwindigkeit in der Reihe Eisen, Wolfram, Platin an, offenbar mit dem Sorptionsvermögen dieser Metalle für H-Atome, ein weiterer Beweis dafür, daß Ammoniak aus den an den Oberflächen sorbierten N- und H-Atomen sich bildet. Rinke⁹⁾ wieder erhielt die Reihenfolge Aluminium, Kupfer, Eisen, die gleiche also, die in der vorliegenden Arbeit gefunden wurde.

Dixon und Steiner¹⁰⁾, die Stickstoff und Wasserstoff getrennt aktivierten und die Ammoniak-Bildung durch metallische Oberflächen, die sich an der Vermischungsstelle der aktivierten Gase befanden, katalysierten, beobachteten, daß an Nickel, Eisen und Kupfer das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs ausgelöscht, an Zink nur geschwächt wird. Die theoretische Annahme dieser Autoren, daß ein sorbiertes H-Atom mit einem aus dem Gas-

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. **113**, 199 [1924].

⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **35**, 927 [1929].

⁷⁾ Ann. Phys. [5] **8**, 89 [1931].

⁸⁾ Helv. chim. Acta **2**, 95 [1918].

⁹⁾ Ann. Phys. [5] **10**, 129 [1931].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **14**, 397 [1931].

raum kommenden N-Atom reagiere, könnte nach unseren Erfahrungen dahin modifiziert werden, daß sorbierte Wasserstoffatome reagieren mit sorbierten Stickstoffatomen.

Eine wesentliche Stütze unserer Auffassung sehen wir in einer Arbeit von Kueck und Brewer¹¹⁾, die die Ammoniak-Bildung beim normalen Kathodenfall (nur abhängig vom Füllgas und Kathoden-Material) studierten und glauben, eine lineare Abhängigkeit der Ammoniak-Bildung vom normalen Kathodenfall bei nur annähernd dafür stimmenden Zahlenwerten zu finden. Ordnet man aber ihre Werte der Ausbeuten genau nach steigenden Zahlen, dann ergibt sich genau die von uns gefundene Reihe: Wolfram, Aluminium, Nickel, Kupfer, Eisen und Platin. Wir müssen daher ihre Ergebnisse nicht als vom Kathodenfall abhängig, sondern als vom Sorptionsvermögen der Metalle für die Atome abhängig deuten.

In diesem Zusammenhang sei hervorgehoben, daß nicht die Bindung der in der Entladung entstandenen Atome an die Metalle es ist, die die Unterschiede bewirkt. Nur indirekt, durch Herabsetzung des Sorptionsvermögens, verzögert die Nitrid-Bildung die Reaktions-Geschwindigkeit. Nicht, weil am Aluminium und Wolfram die N-Atome chemisch gebunden werden, liefern diese beiden Metalle die kleinsten Mengen an Ammoniak, sondern weil bei ihnen, wie das Nachleuchten zeigt, die N-Atome in homogener Volumen-Reaktion rekombinieren. Es müßte demnach eine homogene Volumen-Reaktion, z. B. die Bildung von Stickoxyd an Nitrid bildenden Elektroden, schneller verlaufen als an nicht Nitrid bildenden. Das ist nun in der Tat der Fall. Rossi¹²⁾ erhielt mit Elektroden aus Silicium und aus Aluminium höhere Konzentrationen an Stickoxyd als an Kupfer- und Eisen-Elektroden, und ebenso erhielt E. Briner¹³⁾ mit Kupfer-Elektroden, die mit Lithium oder Calcium legiert waren, höhere Stickoxyd-Konzentrationen als an solchen, die aus reinem Kupfer bestanden! Diese bisher nicht erklärten Tatsachen können wohl mit Recht für unsere Auffassung in Anspruch genommen werden, daß die katalytische Wirkung in der Entladung befindlicher Oberflächen in der Sorption der Atome an die betreffenden Metalle besteht.

Die im zweiten Teil unserer Arbeit beschriebenen Versuche ergaben also, daß Ammoniak sich aus den an den kathodischen Oberflächen sorbierten N- und H-Atomen bildet. Bei hinreichender Geschwindigkeit der chemischen Folgereaktionen ist die Bildungs-Geschwindigkeit proportional der Konzentration der sorbierten Atome.

Schließlich sei noch kurz auf die für die thermische Kontakt-Synthese von Ammoniak aus unseren Versuchen sich ergebenden Beziehungen eingegangen. In erster Linie muß hierbei auf die wichtigen Überlegungen von Polanyi hingewiesen werden. Polanyi¹⁴⁾, der eine Dissoziation der reagierenden Gase in Atome an den metallischen Kontakten ausführlich erörtert hat, sieht in der rekombinierenden Wirkung der gleichen Metalle auf Atome ein Maß für diese Dissoziation und die ihr zu Grunde liegenden Kräfte. Er

¹¹⁾ Journ. physical Chem. **35**, 3207 [1931].

¹²⁾ Franz. Patent 463821; Dtsch. Reichs-Pat. 321 287.

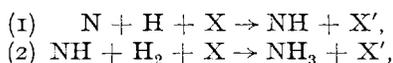
¹³⁾ Helv. chim. Acta **14**, 1304 [1931].

¹⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. **27**, 142 [1921], **35**, 561 [1929].

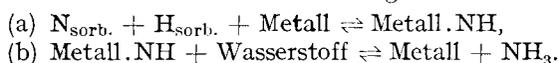
bezieht sich für Wasserstoff dabei auf die von Bonhoeffer gefundene, von uns hier bereits eingehend diskutierte Reihenfolge. Für Stickstoff wäre dann ganz im Sinne der Ausführungen von Polanyi die in vorliegender Arbeit ermittelte Reihenfolge in Betracht zu ziehen. Die besonders günstige Wirkung von Eisen könnte aus der Stellung dieses Metalls in beiden Reihen diskutiert und begründet werden. Die negative Wirkung von Platin bei der thermischen Kontakt-Synthese von Ammoniak kann auf die aus der Bonhoefferschen Reihe sich ergebende übermäßige Sorption von H-Atomen, die den N-Atomen den Zutritt versperren, erklärt werden.

Die Annahme einer primär dissoziierenden Wirkung, die durch die vorliegende Experimental-Untersuchung erheblich gestützt wird, würde auch zu klareren Vorstellungen über die Folgereaktionen führen, da an die Stelle der undurchsichtigen Wechselwirkungen zwischen den mehr oder weniger untersuchten Metall-Wasserstoff-Verbindungen¹⁵⁾ und den noch weniger erforschten Metall-Stickstoff-Verbindungen das Radikal NH treten könnte, das nach den Arbeiten von Raschig¹⁶⁾, sowie von Bredig, Koenig und Wagner¹⁷⁾, besonders aber auch von Dixon und Steiner¹⁸⁾, eine wichtige Rolle bei der Ammoniak-Bildung zu spielen scheint, wie aus der von den genannten Autoren gefundenen Bildung von Hydrazin bei der Ammoniak-Verbrennung und bei der elektrischen Ammoniak-Synthese hervorgeht.

Der von Dixon und Steiner in diesem Zusammenhang vorgeschlagene Reaktions-Mechanismus:



in welchem das Metall X als dritter Stoßpartner mehr physikalische Bedeutung besitzt, könnte besonders auch unter Berücksichtigung der wichtigen Arbeiten von Mittasch und Frankenburger¹⁹⁾, nach denen der bei der Zersetzung von Ammoniak an Metallen unter Abgabe eines Wasserstoffmoleküls entstandene Imidrest zunächst an Metall gebunden bleibt und erst bei höherer Temperatur in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt, umgeändert werden im Sinne unserer Versuchs-Ergebnisse in das Schema:



Hier würde auch das spezifische Sorptionsvermögen der Metalle für die Atome und für das Radikal NH (chemische Zwischenreaktions-Theorie) zum Ausdruck kommen. Die aus unseren Versuchen sich ergebenden Anregungen zu weiteren experimentellen Arbeiten möchten wir aber den mehr spekulativen Auswirkungen gegenüber höher bewerten.

Für ausgezeichnete, mannigfache Hilfe bei den Versuchen danken wir Frl. Dr. Fr. Goldschmidt auch an dieser Stelle.

¹⁵⁾ vergl. z. B. Schlenk u. Weichselder, B. **56**, 2230 [1923].

¹⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 1183 [1927].

¹⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **139**, 211 [1928].

¹⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **14**, 397 [1931], **17**, 327 [1932].

¹⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. **35**, 920 [1929].