

ZUM MECHANISMUS DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON STICKSTOFF-SAUERSTOFFVERBINDUNGEN

Horst KINZA^a und Ivo PASEKA^b

^a Zentralinstitut für Physikalische Chemie,

Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, DDR und

^b Institut für Anorganische Chemie,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag 6

Eingegangen am 29 Dezember 1977

Die katalytischen Eigenschaften von Pd- und Pt-Katalysatoren auf verschiedenen Kohleträgern bei der Hydrierung von NO und HNO₃ und der elektrokatalytischen Reduktion von NO₃⁻-Ionen wurden miteinander verglichen. Bei allen drei Reaktionen wurde die Gesamtaktivität, bei den Hydrierung außerdem die Teilaktivitäten bezüglich NH₃, NH₂OH und (bei der NO-Hydrierung) N₂O bestimmt. Trotz niedrigerer Reaktionstemperatur wird NO an allen Katalysatoren wesentlich schneller hydriert als HNO₃. Bei der HNO₃-Hydrierung wird die (NH₃/NH₂OH) — Aktivität, bei der NO-Hydrierung lediglich die N₂O-Bildung stark durch die Art des Kohleträgers beeinflusst. Abschließend werden Zusammenhänge den drei Reaktionsarten und mögliche Gründe für den starken Einfluß des Kohleträgers auf Geschwindigkeit (HNO₃, NO₃⁻) und Richtung (NO) der Reaktion diskutiert.

Zur Herstellung von Hydroxylamin als eines wichtigen Zwischenproduktes der Caprolactamsynthese werden in neuerer Zeit in steigendem Maße Verfahren der katalytischen Hydrierung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen vorgeschlagen¹⁻⁴. Technisch realisiert sind gegenwärtig Prozesse zur NO-Hydrierung^{5,6} in schwefelsaurer und zur HNO₃-Hydrierung in phosphorsaurer Lösung⁷. Als Katalysator dient im ersten Fall Pt, im zweiten Fall Pd jeweils auf einem aus Kohlenstoff bestehenden Träger. Über den Mechanismus dieser Reaktionen ist hinsichtlich der NO-Hydrierung wenig⁸⁻¹², im Fall der HNO₃-Hydrierung bisher fast nichts^{13,14} veröffentlicht worden. Aus den bisher sowohl von katalytischer als auch wesentlich umfangreicher von elektrochemischer Seite¹⁵⁻²⁰ mitgeteilten Ergebnissen scheint hervorzugehen^{13,15}, daß es sich bei der katalytischen Hydrierung dieser NO-Verbindungen um Systeme zweier miteinander gekoppelter elektrochemischer Reaktionen handelt: die anodische Oxidation des Wasserstoffs und die katodische Reduktion der betreffenden NO-Verbindung. Jede der beiden Reaktionen schafft das für den Ablauf der anderen erforderliche Katalysatorpotential. Wir haben für diesen Sachverhalt die Bezeichnung KERR — (kurzgeschlossene elektrokatalytische Redox-Reaktion) System vorgeschlagen¹³.

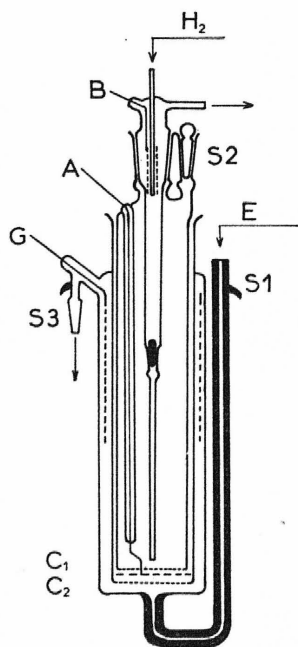
Da Stickoxid mit großer Wahrscheinlichkeit als Zwischenprodukt der HNO₃-Hydrierung über den Schmid-Abel-Mechanismus²¹⁻²⁴ einen bedeutenden Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit auch dieser Reaktion ausübt, erschien es uns interessant, an einer Reihe von Katalysatoren die NO- und die HNO₃-Hydrierung mit der elektrochemischen NO₃⁻-Reduktion zu vergleichen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Katalysatoren wurden in folgender Weise hergestellt: Die Pd-Katalysatoren wurden durch Tränken von unvorbehandelten Aktivkohleproben mit der berechneten Menge PdCl_2 , das in wenig konzentrierter HCl gelöst und dann auf 6,6 g Pd/l verdünnt wurde, hergestellt und dann mit H_2 *in situ* reduziert. Einzelne dieser Katalysatoren wurden entsprechend einem Patent der Snia Viscosin²⁵ mit Na_2CO_3 -Lösung anschließend an die Tränkung nachbehandelt. Zur Herstellung der Pt-Katalysatoren wurden die Kohlenproben mit der berechneten Menge H_2PtCl_6 -Lösung getränkt und das überschüssige Wasser im Vakuum abgedampft. Der Katalysator (5 Pt Deg) wurde dann im Wasserstoff bei 150°C 2 Stunden geblüht. Der Katalysator (5 Pt G) wurde an der Luft bei 500°C 2 Stunden kalziniert. Als die Katalysatorträger wurden die Aktivkohlen WNS-Walnußschlanenkohle, PBA, KMI-Buchenholzkohle, AR3, R4, N, HS4 alles aus dem VEB CFW Premnitz (DDR), D-Desorex (ČSSR), Deg-Degussa Supersorbon MB-3, G-Naturgraphit CR-12 (ČSSR) benützt.

Aktivität der Katalysatoren bei der NO -Hydrierung und bei der HNO_3 -Hydrierung als auch der elektrochemischen Reduktion von NO_3^- in Abwesenheit von molekularem Wasserstoff wurden bestimmt, ähnlich wie in ²¹. Die NO -Hydrierung wurde in dem früher²⁴ beschriebenen Reaktor bei 25°C und einem Partialdruckverhältnis $p_{\text{H}_2}/p_{\text{NO}} = 6,9-2,8$ die HNO_3 -Hydrierung bei 60°C und einem durch die HNO_3 -Dosiergeschwindigkeit auf +100 mV (rHE) geregelten Katalysatorpotential¹³ untersucht. Der Gesamtdruck betrug in beiden Fällen $0,1 \pm 0,005$ MPa.

Die elektrochemische Reduktion von NO_3^- erfolgte in einer speziell für pulverförmige Elektroden entwickelten, auf 45°C thermostatisierten Dreielektroden durchflußmeßzelle (Abb. 1). Die Katalysatorprobe wird zwischen zwei, in KPG-Rohre eingeschmolzenen Glasfritten C_1 , C_2 an ein Platindrahtnetz A als Ableitungselektrode gepreßt. Durch die Katalysatorschicht kann aus



zwei mit N_2 begasten Tropftrichtern reine 0,1N- H_2SO_4 oder 0,01N- NO_3^- in 0,1N- H_2SO_4 (durch Auflösen von KNO_3 *p.a.*) geleitet und damit eine zwangsweise Zufuhr des Reaktanden gewährleistet werden. Um eine eindeutige Vorbehandlung der Proben zu gewährleisten und das elektrokatalytische Verhalten in einem größeren Potentialbereich zu beobachten, wurden zunächst potentiodynamische Zyklen bei $0 < \varphi < +600$ mV (rHE) in einer, mit ca. 2 ml/min die Kataly-

ABB. 1

Dreielektrodenzelle zur elektrochemischen Charakterisierung pulverförmiger Katalysatoren im strömenden Elektrolyten

satorschicht durchströmender $0,1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ gefahren, bis aufeinanderfolgende Kurven keinen Unterschied mehr zeigten und daraufhin die Blindkurve geschrieben. Der Elektrolytstrom wurde durch $0,01\text{N-NO}_3^-$ in $0,1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ ersetzt, die potentiodynamischen Zyklen fortgesetzt, bis die Kurven wieder einen konstanten Verlauf zeigten, und die NO_3^- -Reduktionskurve geschrieben. Die Probleme, die infolge der außerordentlich großen spezifischen Oberfläche, der ausgeprägten Mikroporosität und der z. T. um mehrere Größenordnungen unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit der Aktivkohlen bei der Aufnahme potentiodynamischer Kurven auftreten, wurden bereits an anderer Stelle erörtert^{2,3}. Die daraus resultierenden Fehlermöglichkeiten lassen sich nur durch Verwendung sehr geringer Spannungsgeschwindigkeiten ($\leq 1,5$ mV/s) in vertretbaren Grenzen halten. Die zyklische potentiodynamische Messung wurde einer potentiostatischen dennoch vorgezogen, da sie es gestattet, in einer Messung die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom Potential und insbesondere das Potential φ_R zu bestimmen, unterhalb dessen die Reduktion mit meßbarer Geschwindigkeit einsetzt und durch Wiederholung der Zyklen einen quasistationären Zustand des Katalysators einzustellen und diese Einstellung zu kontrollieren.

Verarbeitung der elektrochemischen Messungen

In reiner $0,1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ werden die auftretenden Ströme im wesentlichen durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht an der Katalysatoroberfläche, z. T. sicher auch durch Redoxvorgänge an funktionellen Oberflächengruppen, in der Nähe des reversiblen Wasserstoffpotentials auch durch H_2 -Abscheidung (katodischer Ast) bzw. Oxydation von adsorbiertem Wasserstoff (anodischer Ast) hervorgerufen. Diesem Blindstrom i_0 überlagert sich an aktiven Katalysatoren in NO_3^- -haltigen Lösungen unterhalb eines kritischen Potentials $\varphi_R \lesssim +300$ mV (rHE) der NO_3^- -Reduktionsstrom i_R zum Gesamtstrom $i_M = i_0 + i_R$, Beispiele für derartige potentiodynamische Kurven zeigen Abb. 2 und 3. Sie erlauben eine Bestimmung des kritischen

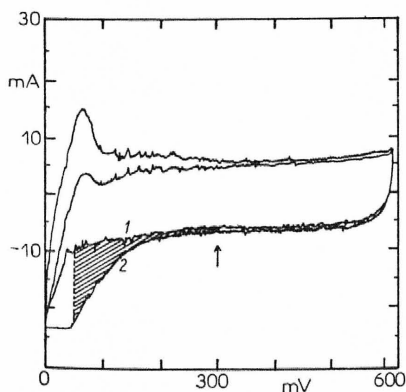


ABB. 2
Potentiodynamische Kurven der NO_3^- -Reduktion

1 Blindkurve in $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$; 2 Reaktionskurve in $1\text{N-H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M-KNO}_3$; Katalysator 10 Pd KMI

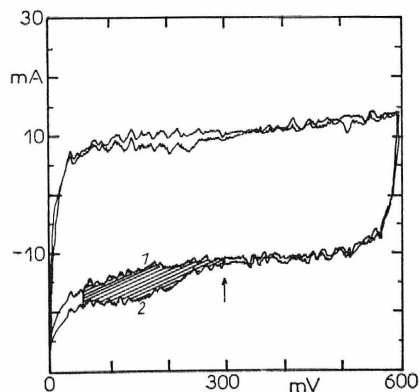


ABB. 3
Wie Abb. 2 Katalysator 5 PtDeg

Potentials φ_R , und einen Vergleich der elektrokatalytischen Aktivitäten verschiedener Katalysatoren (man beachte den unterschiedlichen Ordinatenmaßstab), sowie eine grobe Abschätzung der Gesamtoberfläche. Als quantitatives Maß der elektrokatalytischen Aktivität bei der NO_3^- -Reduktion benutzen wir die Größe

$$A_d = \int_{50}^{\varphi_R} (i_M - i_0) d\varphi. \quad (1)$$

Diese Größe wird nicht nur durch den maximalen, an dem jeweiligen Katalysator auftretenden Reduktionsstrom bestimmt, sondern berücksichtigt auch die, für die Einschätzung der katalytischen Aktivität ebenfalls wesentliche Lage von φ_R . Die untere Grenze wurde auf +50 mV festgelegt, um Fehlerquellen zu vermeiden, die durch Überlagerung des bei weiterer Annäherung an das reversible H_2 -Potentials stark zunehmenden H^+ -Entladungsstromes hervorgerufen werden können. Bei dem Katalysator 5 Pt Deg war der Reduktionsstrom i_R im NO_3^- -haltigen Elektrolyten auch im Potentialbereich $\varphi > 300$ mV, wo eine NO_3^- -Reduktion praktisch ausgeschlossen werden kann, annähernd parallel zu negativeren Werten verschoben. Um den hierdurch verursachten Fehler zu eliminieren, wurde in diesem Fall die Aktivität nach der Gleichung (2) berechnet.

$$A = \int_{50}^{\varphi_R} (i_M - i_0) d\varphi - \int_{\varphi_R}^{2\varphi_R - 50} (i_M - i_0) d\varphi. \quad (2)$$

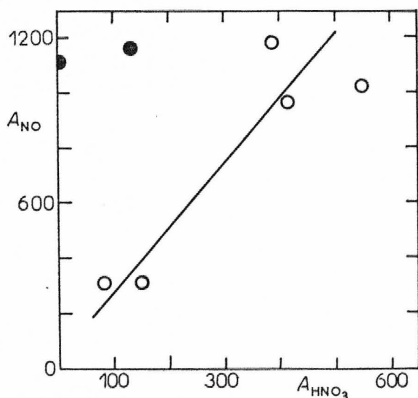


ABB. 4

Korrelation zwischen NO - und HNO_3 -Hydrieraktivität A_{NO} , A_{HNO_3} (mmol/g_{Mh})

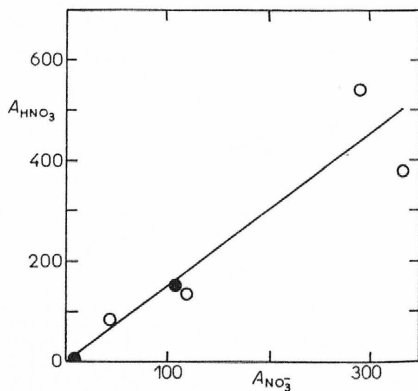


ABB. 5

Korrelation zwischen katalytischer HNO_3 -Hydrieraktivität A_{HNO_3} und elektrochemischer NO_3^- -Reduktionsaktivität $A_{\text{NO}_3^-}$ (As/g)

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle I sind die an sieben verschiedenen Pd-, und Pd-Pt-Katalysatoren auf unterschiedlichen Kohleträgern erhaltenen Ergebnisse bei der NO und HNO₃-Hydrierung sowie der elektrokatalytischen NO₃⁻-Reduktion dargestellt. Tabelle II enthält die Gegenüberstellung der HNO₃-Hydrieraktivität und der elektrokatalytischen Aktivität für eine Reihe von Katalysatoren, die sich nur in der Art des Kohleträgers unterscheiden.

Bei der NO-Hydrierung zeigen die Pd-Katalysatoren mit geringem Pd-Gehalt und die Pt-Katalysatoren weder in der Hydrieraktivität (je Gramm Pd 1,03; 1,19, 0,98 mol/g h; je Gramm Pt 1,18; 1,13 mol/g h) noch in der Hydroxylamin-Selektivität wesentliche Unterschiede (Pd 63–84%; Pt 80–81%). Auch die Art des Kohleträgers ist (wenn man Katalysatoren mit gleichen Metallgehalt untereinander vergleicht)

TABELLE I

Vergleich der katalytischen NO-Hydrierung, HNO₃-Hydrierung und der elektrolytischen NO₃⁻-Reduktionsaktivität von Pd und Pt-Kohleträgerkatalysatoren

Der Durchfluß des Gasgemisches durch den Reaktor 1 cm³/s. Zusammensetzung der Katalysatoren:

10 PdWNS — 10% Pd auf WNS, 2,5 PdKMI — 2,5% Pd + 0,1% Pt auf KMI, 2,5 PdKMIb — 2,5% Pd + 0,1% Pt auf KMI, 10 PdKMI — 10% Pd auf KMI, 2,5 PDPBA — 2,5% + 0,1% Pt auf PBA, 5 PtDeg — 5% Pt auf Degussa Supersorbon Kohle, 5 PtG — 5% Pt auf Naturgraphit.

Katalysator		10 Pd WNS	2,5 Pd KMI	2,5 Pd KMI ^b	10 Pd KMI	2,5 Pd PBA	5 Pt Deg	5 Pt G
<i>E</i> , mV		6	8	4	6	7	8	9
NO Hydrie- rung mol/g _M h	NH ₂ OH	0,27	0,77	1,0	0,24	0,62	0,94	0,92
	NH ₃	0,04	0,26	0,19	0,08	0,36	0,24	0,22
	N ₂ O	0,4	0,47	1,98	0,5	3,4	0,17	0,05
	NH ₂ OH + NH ₃	0,31	1,03	1,19	0,32	0,98	1,18	1,14
	NH ₂ OH + NH ₃ + N ₂ O	0,71	1,5	3,17	0,82	4,38	1,35	1,19
S %	86	75	84	75	63	80	81	
HNO ₃ Hydrie- rung mol/g _M h	NH ₂ OH	0,04	0,4	0,21	0,11	0,35	0,04	0
	NH ₃	0,04	0,15	0,18	0,03	0,06	0,11	0
	NH ₂ OH + NH ₃	0,08	0,55	0,38	0,14	0,41	0,15	0
	S %	49	73	54	81	85	26	—
NO ₃ ⁻ Reduktion As/g _M	13	45	290	330	120	104	7,4	

bei dieser Reaktion ohne merklichen Einfluß. Sowohl die drei Kontakte mit 2,5% Pd und 0,1% Pt und die zwei Kontakte mit 10% Pd als auch die beiden Pt-Kontakte, die sich in der Art des Kohleträgers noch stärker unterscheiden, zeigen jeweils übereinstimmende Aktivitäten, und auch die Hydroxylamin-Selektivitäten unterscheiden sich, bis auf den Katalysator auf PBA, nicht signifikant. Der Einfluß des Trägers bei der NO-Hydrierung wirkt sich hauptsächlich auf die Menge des entstehenden N_2O aus. An PBA, WNS und KMI-Kohlen ist die gebildete Menge des N_2O von dem Durchfluß des Gasgemisches durch den Reaktor abhängig. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten, also in dem durch den NO-Transport gehemmttem Gebiet sind die N_2O -Ausbeuten ungefähr 5–10%. Im kinetischen Gebiet der NH_2OH -Bildung erreichen die N_2O -Ausbeuten bis 80%. Dagegen ist an Degusa-aktivkohle die Reaktionsgeschwindigkeit der N_2O -Bildung deutlich kleiner und die Ausbeuten erreichen maximal 13%. An Naturgraphit ist die N_2O -Reaktionsgeschwindigkeit am geringsten und hängt nicht vom Durchfluß des Gasgemisches ab. Wesentlich stärker beeinflußt der Metallgehalt die Aktivität: Bei den Katalysatoren mit 2,5% Pd und 0,1% Pt ist sie je Gramm Metall etwa dreimal so hoch wie bei denen mit 10% Pd, während die Selektivität keine wesentlichen Unterschiede zeigt. Daraus folgt, daß eine Erhöhung des Pd-Gehalts über eine gewisse Grenze hinaus sich nachteilig auswirkt.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich, bis auf den Einfluß des Pd-Gehaltes, bei der HNO_3 -Hydrierung. Trotz der um 35°C höheren Reaktionstemperatur (NO 25°C, HNO_3 60°C) verläuft sie mit zwei- bis siebenmal geringerer Geschwindigkeit (der Katalysator 5 Pt G zeigt überhaupt keine merkliche Aktivität). Die Hydrieraktivität hängt stark von der Art sowohl des Metalls als auch des Kohleträgers ab. Bei den Pt-Kontakten ist der auf Naturgraphit überhaupt nicht aktiv, die Aktivität des A-Kohlekontaktes entspricht den schlechtesten Pd-Kontakten und beträgt nur 13% der NO-Hydrieraktivität. Bei den Pd-Kontakten liegt das Verhältnis A_{HNO_3}/A_{NO} zwischen 0,27 (Kt. 10 Pd WNS) und 0,53 (Kt. 2,5 Pd KMI). Die, wenn auch geringe, HNO_3 -Hydrieraktivität des einen Pt-Katalysators war für uns dennoch eine Überraschung, da frühere Versuche, HNO_3 an (Pd-freien) Pt-Katalysatoren auf anderen Kohleträgern zu hydrieren, ausnahmslos fehlgeschlagen waren: Es erfolgte entweder gar keine, oder bei Überschreitung einer gewissen kritischen HNO_3 -Konzentration eine sehr rasche autokatalytische Reaktion, die zur Bildung nitroser Gase und zur Zerstörung des Katalysators führte¹³.

Daß Pt auf einer geeigneten Kohle dennoch fähig ist HNO_3 zu hydrieren, unterstreicht den großen Einfluß, den der Kohleträger bei der HNO_3 -Hydrierung besitzt. Diese Rolle der Kohlekomponente nicht nur als Träger, sondern als Kokatalysator der HNO_3 -Hydrierung verdeutlicht Tabelle II, in der für eine Reihe von Katalysatoren mit jeweils 10% Pd die Aktivitäten bei der HNO_3 -Hydrierung und bei der NO_3^- -Reduktion zusammengestellt sind. Tabelle zeigt darüber hinaus, daß der Ein-

fluß des Kohleträgers bei der NO_3^- -Reduktion noch stärker in Erscheinung tritt und daß zwischen beiden Aktivitäten eine, wenn auch nur grobe, Korrelation besteht.

Wesentlich eindeutiger geht diese Korrelation aus Abb. 6 hervor. In diese wurde außer den in Tabelle II aufgeführten Werten (○) auch eine Reihe weiterer Katalysatoren aufgenommen (●), bei denen auch die Metallkomponente hinsichtlich ihres Anteils und ihrer Zusammensetzung variiert wurde. Diese Darstellung zeigt, daß bei im wesentlichen gleicher Aktivkomponente (der Gehalt an 0,1% Pt in einigen Katalysatoren beeinflusst die Verhältnisse nicht wesentlich) – sowohl der prozentuale Anteil der Aktivkomponente als auch die Art des Kohleträgers bei beiden Reaktionsarten einen entscheidenden Einfluß auf die Aktivität ausübt und die Korrelation zwischen A_{NO_3} – und A_{HNO_3} in einem weiten Bereich mit wenigen Ausnahmen gut erfüllt ist. Daß bei den Katalysatoren mit herausragender elektrokatalytischer Aktivität diesen Werten (641, 785, 855 As/g) keine entsprechend hohen Hydrieraktivitäten gegenüberstehen, beruht mit großer Wahrscheinlichkeit darauf, daß für die Hydrierung mit 0,4 bis 0,5 mol/g_M die unter unseren Reaktionsbedingungen erreichbare Grenze der H₂-Transportgeschwindigkeit erreicht wird, die dann, wegen der potentialgeregelten Durchführung der Reaktion¹³, auch die HNO₃-Dosierung limitiert. Diese Limitierung entfällt natürlich bei der elektrokatalytischen Reduktion. Die hier dargestellten Ergebnisse erlauben eine Reihe von Schlußfolgerungen:

Die recht gute Korrelation zwischen den Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren bei der HNO₃-Hydrierung und bei der elektrochemischen NO_3^- -Reduktion

TABELLE II

Katalytische und elektrokatalytische Aktivität bei der HNO₃-Hydrierung und NO_3^- -Reduktion

Katalysator	Aktivität	
	HNO ₃ -Hydrierung mol/g _M h	NO ₃ ⁻ -Reduktion As/g _M
10 PdKMIa	0,141	159
10 PdKMI1	0,066	75
10 PdKMI2I	0,139	120
10 PdWNSn ^a	0,084	45
10 PdAR3	0,091	5
10 PdR4n ^a	0,109	16,5
10 PdN	0,097	60
10 PdHS4	0,082	27
10 PdD	0,104	30

^a Nachbehandelt 1 h Kochen mit 1M-HCl.

unterstützt die in^{13,14} formulierte Hypothese, daß wesentliche Stadien der katalytischen HNO_3 -Hydrierung als System zweier kurzgeschlossener elektrochemischer Reaktionen, der katodischen Reduktion des NO_3^- -Ions und der anodischen Oxydation molekularen Wasserstoffs, gleichzeitig und an den gleichen Katalysatorpartikeln ablaufen.

Die große Empfindlichkeit der Aktivitäten bei der HNO_3 -Hydrierung und bei der NO_3^- -Reduktion gegenüber der Natur des Metalls und des Kohleträgers einerseits und die weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber diesen Faktoren bei der NO -Hydrierung andererseits führen zu dem Schluß, daß bei der, aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls nach einem KERR-Mechanismus ablaufenden NO -Hydrierung lediglich eine katalytische Aktivierung des Wasserstoffs erforderlich ist, die sowohl an Pt als auch an Pd mit großer Geschwindigkeit abläuft. Für die Geschwindigkeit der $(\text{NH}_2\text{OH}/\text{NH}_3)$ -Bildung ist dann im wesentlichen die Größe und Zugänglichkeit der Metalloberfläche maßgebend. Die Aktivierung der NO_3^- -Ionen, die als Schlüsselstadium sowohl der HNO_3 -Hydrierung als auch der NO_3^- -Reduktion angesehen werden muß, setzt dagegen sehr spezifische, für beide Reaktionsarten gleiche aktive Zentren voraus, die an verschiedenen A-Kohlen in verschiedener Menge und oder Qualität, und zwar mit Pd besser als mit Pt, gebildet werden. Die Korrelation zwischen den Aktivitäten der NO -Hydrierung und der HNO_3 -Hydrierung an verschiedenen Katalysatoren deutet an, daß im Mechanismus beider Reaktionen gleiche Katalysatoreigenschaften eine Rolle spielen. Weitgehend unklar ist, warum die Art der Aktivkohle einen so starken Einfluß auf die N_2O -Aktivität bei der NO -Hydrierung, sowie die Aktivität bei der HNO_3 -Hydrierung und bei der NO_3^- -Reduktion ausübt. Zwischen diesen beiden scheint ein, wenn auch nur grober und keineswegs gesicherter Zusammenhang zu bestehen: Die Katalysatoren, an denen bei der NO -Hydrierung N_2O mit großer Geschwindigkeit gebildet wird, zeigen bei der HNO_3 -Hydrierung eine hohe Aktivität.

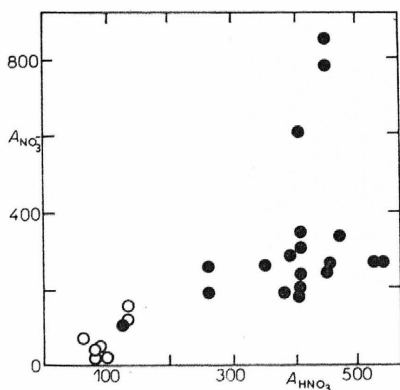


ABB. 6

Korrelation zwischen katalytische HNO_3 -Hydrier- und NO_3^- -Reduktionsaktivität von Pd-Kohle-Katalysatoren

Um die Frage nach dem Einfluß des Kohleträgers auf den Reaktionsverlauf bei der NO- und der HNO₃-Hydrierung sowie bei der elektrochemischen NO₃⁻-Reduktion und nach den inneren Zusammenhängen zwischen den drei Reaktionen eindeutig klären zu können, sind jedoch noch weitere Untersuchungen, insbesondere über das Adsorptionsverhalten der A-Kohlen und der Katalysatoren und die Beziehungen zwischen Partialdruckverhältnis, Mischpotential und Reaktionsrichtung an den verschiedenen Katalysatoren erforderlich.

LITERATUR

1. Morrison J.: Oil Gas J. 1970, No. 8, 56.
2. Damme J., van Golden I. T., de Rooij A. H.: Chem. Eng. (New York) 79, (7), 54 (1972).
3. Zirngibl H., Gerken R., Heine H., Weise J.: DBP 1 269 110 (1965).
4. Gehring A., Schneller H., Füg H., Haberthür K., Matsuya K.: DAS 1 542 219 (1965).
5. Anonym: European Chem. News, Caprolactam Supplement, May 1969, 17.
6. Jockers K.: Nitrogen 50, 27 Nov-Dez. (1967).
7. de Rooij A. H., de Vries H. A. W., Heunks A. M. A.: Chem. Eng. (New York) 81, (6) 54 (1974).
8. Güller S.: *Dissertation*. Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1964.
9. Savodnik N. N., Kulkova N. V., Dolochov D. M., Lopatin V. L., Temkin M. I.: Kinet. Katal. 13, 1520 (1972).
10. Topol L. E., Osteryoung R. A., Christie H. J.: J. Electrochem. Soc. 112, 861 (1965).
11. Janssen L. I. I., Pieterse M. M. I., Barendrecht E.: Electrochim. Acta 22, 27 (1977).
12. Savodnik N. N., Shepelin V. A., Zalkind Z. I.: Elektrokimiya 7, 583 (1971).
13. Kinza H.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 255, 188 (1974).
14. Kinza H., Lohse H.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 256, 233 (1975).
15. Savodnik N. N., Shepelin V. A., Zalkind Z. I.: Elektrokimiya 7, 424 (1971).
16. Schmid G., Lobeck M. A., Keiser H.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 151 (1972).
17. Facsko G., Golumbioschi F.: Electrochim. Acta 12, 1495 (1967).
18. Mirolyubov E. N.: Zh. Prikl. Khim. 35, 132 (1962).
19. Khomutov N. E., Stamkulov I. S.: Elektrokimiya 7, 322 (1971).
20. Vijn A. K.: J. Catal. 32, 230 (1974).
21. Lorenz H.: *Dissertation*. Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin 1973.
22. Kinza H.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
23. Kinza H.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 258, 545 (1977).
24. Paseka I.: diese Zeitschrift, im Druck.
25. Snia Viscosa S. N. I. V.: Brit. 1 007 359 (1963).