

# Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Von

F. HABER und G. VAN OORDT.

(Definitive Mitteilung.)

Mit 3 Figuren im Text.

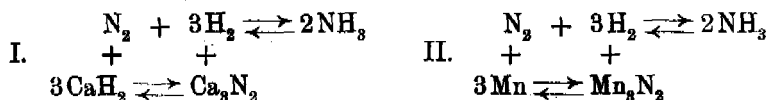
Die vorliegende Arbeit hat von einer Anfrage aus technischen Kreisen ihren Ausgang genommen. Die Herren Dr. O. und Dr. R. MARGULIES nämlich warfen die Frage auf, ob es aussichtsvoll sei, nach einem Metall zu suchen, dessen abwechselnde Überführung in Nitrid und Hydrür mit Stickstoff und Wasserstoff zur Ammoniakdarstellung verwendet werden könne. Eine Reihe von Angaben in der Literatur ließen einen Erfolg nicht unmöglich erscheinen. Es ist z. B. von MOISSAN<sup>1</sup> gelegentlich angegeben worden, daß Calciumnitrid mit Wasserstoff bei dunkler Rotglut und noch höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak in Calciumhydrür übergeht; GÜNTZ<sup>2</sup> hat andererseits angegeben, daß Baryumhydrür durch Stickstoff in Baryumnitrid verwandelt wird. Setzt man bei jedem von diesen nahe verwandten Metallen die bei dem anderen erwiesene Umsetzungsfähigkeit voraus, so ergibt sich die Möglichkeit einer Ammoniaksynthese aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff, bei welcher die Hydrüre und Nitride von Baryum oder Calcium als Zwischenprodukte benutzt werden. Denn offenbar genügt es nach MOISSAN (l. c.) aus Calciumnitrid unter Ammoniakentbindung entstandenes Calciumhydrür im Sinne der GÜNTZschen Reaktion in Calciumnitrid zurückzuverwandeln, um einen Kreislauf des Calciums zu verwirklichen, bei welchem Ammoniak aus den Elementen gewonnen wird. Ein analoger Kreislauf des Baryums unter Ammoniakbildung aus Elementen N und H läßt sich mit Benutzung von Baryumnitrid und Hydrür theoretisch konstruieren. Ferner hat PRELINGER z. B. beobachtet, daß fein

<sup>1</sup> MOISSAN, *Compt. rend.* 127, 497.

<sup>2</sup> GÜNTZ, *Compt. rend.* 132, 963.

verteiltes Mangan durch Stickstoff leicht in Nitrid übergeht und daß das Nitrid mit Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak reagiert. Abwechselnde Einwirkung beider Gase auf Mangan bezw. Mangannitrid könnte danach ebenfalls eine Ammoniaksynthese darstellen.

Wir haben von Haus aus vermutet, daß diese Reaktionen zwar Bildungsweisen, aber nicht nützliche Darstellungsweisen von Ammoniak abgeben würden. Zu einer sicheren Beurteilung fehlten indessen experimentelle Grundlagen. Zwei Möglichkeiten schienen von Haus aus gegeben. Entweder war die Wirkung des Wasserstoffs auf die Nitride, die chemisch nicht näher studiert ist, durch spätere Einwirkung des Stickstoffs wieder rückgängig zu machen oder sie war es nicht. War sie nicht rückgängig zu machen, so konnte Ammoniak in einem durch die angewandten Substanzmengen stöchiometrisch bestimmten Betrage durch die Wirkung von Wasserstoff auf die Nitride entstehen. Für eine fortlaufende Ammoniakbildung aus den Elementen aber war keine Gelegenheit geboten. Im entgegengesetzten Falle ließe sich die Ammoniakbildung im Prinzip fortlaufend durchführen. Die Reaktionen bildeten dann mit der umkehrbaren Ammoniakbildung aus den Elementen Reaktionscyklen, die im Falle des Calciums und Mangans in der Form I und II darstellbar sind.



Man ersieht aus den Figuren, daß die Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff in beiden Fällen entweder direkt oder durch Vermittelung des Nitrids und Hydrürs bezw. Metalls geschehen kann. Stellt sich das Gleichgewicht auf dem direkten Wege zu langsam her, so kann dieser Umweg bedeutende Vorteile haben, sofern die Zwischenreaktionen rasch verlaufen. Ein passend zusammengesetztes Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff sollte dann die Zusammensetzung der Calcium- bezw. Manganverbindungen nicht bleibend ändern, aber durch deren Anwesenheit zu rascherer Vereinigung bestimmt werden. Das erreichbare Ergebnis ließe sich in diesem Falle voraussagen, wenn man die Lage des Ammoniakgleichgewichtes kannte. Um in die Sache einen Einblick zu erhalten, haben wir zunächst das Ammoniakgleichgewicht zu bestimmen gesucht. Diese Versuche sind im ersten Teil geschildert. Später haben wir die Umkehrbarkeit der Wasserstoffwirkung auf die Nitride geprüft, um

das Bild zu vervollständigen, nachdem die Herren Dr. O. und Dr. R. MARGULIES, die der Ammoniakbildung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Calcium-, Lithium- und Magnesiumnitrid in Gemeinschaft mit Herrn Dr. FRANZ RUSS mehr qualitative Versuche widmeten, das Thema wegen der Geringfügigkeit der erhaltenen Ammoniakmengen aufgegeben hatten, ohne die Umkehrbarkeit der Veränderung durch Wasserstoff festzustellen. Wir konnten, wie im zweiten Teil geschildert, diese Umkehrbarkeit quantitativ nachweisen. Damit folgt dann schliesslich, wie wir vorgreifend bemerken, dass Calciumhydratnitrid und Mangan-Mangannitrid als Katalysatoren für die Ammoniakbildung dienen können. Aber sie leisten praktisch nicht viel, weil das Gleichgewicht in dem Temperaturgebiet, in dem sie wirksam sind, zu ungünstig liegt, während bei den niederen Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht günstig liegt, diese Zwischenreaktionen ebenso versagen, wie die direkte Vereinigung der beiden Gase. Diese Hilfsreaktionen führen also nur zu Bildungsweisen, nicht zu nützlichen Darstellungsmethoden des Ammoniaks aus den Elementen.

### **I. Gleichgewicht von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak.**

Es ist bekannt, dass Eisen und Nickel bei hoher Temperatur Ammoniakgas rasch und so gut wie vollständig zerlegen. Da nach einer allgemeinen, von OSTWALD herrührenden Überlegung, ein den Reaktionsablauf beschleunigender Katalysator, welcher das Gleichgewicht nicht verschiebt, auch die Gegenreaktion beschleunigen muss, so lässt sich erwarten, dass Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über die genannten Metalle bei hoher Temperatur auch rasch zur Bildung von Ammoniak führen muss. Es ist aber vorauszu-  
sehen, dass die gebildete Menge sehr klein sein wird. Da die Dissoziation des Ammoniaks mit zunehmender Temperatur wächst, so wird man gerne möglichst kalt arbeiten. Dann aber hat man ernstliche Schwierigkeiten, weil das Gleichgewicht sich zu langsam einstellt. Je höher die Temperatur und je kleiner demgemäss die im Gleichgewicht beständigen Mengen an Ammoniak sind, um so schwerer ist es, sie genügend genau zu bestimmen. Nimmt man ruhende Gase zum Versuch, so werden die Ansprüche an die Einstellungsgeschwindigkeit kleiner, die Ansprüche an die Genauigkeit der Ammoniakbestimmung grösser, als wenn man strömende Gase benutzt. Diese Erwägungen und daran anschliessende Versuche haben uns dazu geführt, bei wenig über 1000° C. mit strömendem Gase zu

arbeiten. Praktische Gründe, welche wohl keiner besonderen Erläuterung bedürfen, veranlaßten uns, nicht bei hohen Drucken, sondern bei gewöhnlichem atmosphärischen Drucke zu arbeiten. Bei geringem Drucke liegt das Gleichgewicht der Theorie nach noch ungünstiger. Die Frage nach der Gasmischung, welche zweckmäßig anzuwenden war, beantwortete sich leicht an der Hand der Beziehung, welche das Massenwirkungsgesetz liefert:

$$\frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}}{p_{\text{NH}_3}^2} = K.$$

Ist die Summe der Partialdrucke (in Atmosphären) wie in unserem Falle gleich 1 und der Partialdruck des Ammoniaks, wie es unter den von uns gewählten Verhältnissen zutrifft, ungemein klein, so kann man angenähert setzen:

$$\left[ \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot (1 - p_{\text{H}_2})}{K} \right]^{1/2} = p_{\text{NH}_3} = \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}^3 - p_{\text{H}_2}^4}{K}}.$$

Die Anwendung der Regeln über Maxima und Minima von Funktionen ergibt, daß der Partialdruck des Ammoniaks beim Gesamtdruck von 1 Atmosphäre ein Maximum wird, wenn der des Wasserstoffs sehr angenähert  $\frac{3}{4}$  Atmosphären, der des Stickstoffs ebenso  $\frac{1}{4}$  Atmosphäre beträgt. Da nun möglichst hohe Amoniakgehalte anzustreben waren, um die an sich kleine Gröfse genau bestimmen zu können, so wurde für die Synthese jenes Stickstoffwasserstoffgemenge gewählt, das bei der Zersetzung des Ammoniakgases entsteht. Damit ergab sich die Versuchsanordnung ohne weiteres. Es wurden zwei Porzellanröhren mit katalysierendem Metall in einen Heizraum gebracht, welcher durch ein eingeführtes Thermoelement in seiner Temperatur kontrolliert wurde. Über die eine Probe des Katalysators wurde reines trockenes Ammoniakgas geführt. Dieses zerfiel und die Zersetzungsprodukte wurden durch ein bekanntes Volumen verdünnter Schwefelsäure geleitet. Nachdem sie diese Säure passiert hatten, wurden sie erneut getrocknet und nunmehr über den zweiten Anteil des Katalysators geführt, welcher sich bei derselben Temperatur befand. In einem Teil der Versuche konnte für beide Röhre derselbe Ofen benutzt werden. Bei einem anderen Teil mußten aus zufälligen Gründen zwei Ofen verwendet werden. Danach passierten die Gase eine neue Menge titrierter Schwefelsäure, an welche sie Ammoniak abgaben, welches bei dieser zweiten Operation entstand. Stimmt die

bei der Zersetzung des Ammoniaks unverändert bleibende Ammoniakmenge, die wir in der ersten Absorptionsflasche finden, überein mit der aus  $N_2$  und  $H_2$  neugebildeten, welche wir in der zweiten Absorptionsflasche auffangen, so ist eine starke Gewähr dafür vorhanden, daß das Gleichgewicht erreicht ist. Denn eine Mitwirkung des etwa im Katalysator gebundenen Stickstoffs müßte einen einseitigen Einfluß üben und bewirken, daß die beiden verglichenen Mengen differieren.

Die Anordnung ist in Fig. 1 abgebildet. Man erkennt zunächst rechts einen Kolben, welcher die durch Wärme leicht zersetzliche Verbindung von Ammoniak mit Ammoniumnitrat enthält. Durch einen Kupferdraht, den ein seitlicher Brenner erhitzt, findet eine regelmäßige Wärmezufuhr zu der Kolbenwand statt, die einen fortlaufenden Ammoniakstrom erzeugt. Der durch Ätzkalk getrocknete Strom passiert einen Blasenähler *A*, der einen beweglichen Quecksilbertropfen enthält, und gelangt in eine Porzellanröhre „eins“, welche in dem elektrisch geheizten Ofen liegt. In der Mitte dieser Röhre befinden sich einige Flocken Asbest, der mit Salzsäure so weit ausgekocht worden ist, daß diese Säure keine Eisenreaktion mehr gibt, dann im Wasserstoffstrome geglüht wiederum mit Salzsäure erschöpfend behandelt und schliesslich nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Trocknen mit Zugabe von etwas Eisenoxyduloxalat in das Rohr gebracht ist. Bei Versuchsbeginn wird das Eisen aus seinem Oxalat zunächst im Wasserstoff- oder im Ammoniakstrome durch

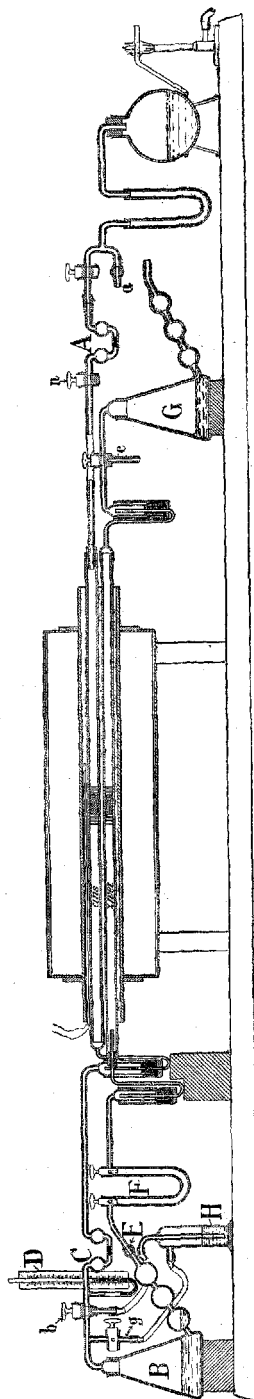


Fig. 1.

Erhitzen reduziert. Das Gas, welches diesen Eisenasbest passiert hat, gelangt nunmehr ohne jede Berührung mit Kautschuk oder Korkteilchen zu der am linken Ende der Zeichnung erkennbaren VOLLHARDSchen Absorptionsflasche mit Schwefelsäure *B*. Zur Verbindung dieser Flasche mit dem Ausgang des Porzellanrohres dient eine an die Mündung des Porzellanrohres mit Mennigkitt gesetzte Glasmuffe, die das Gas durch einen (beweglichen) Quecksilberverschluss, wie er von Ozonversuchen her bekannt ist, weitergelangen läßt. Vor der Absorptionsflasche befindet sich wieder ein Blasen-zähler *C*, ein Quecksilbermanometer *D* und außerdem zwei Hähne, deren Verwendung noch weitere Erläuterung findet. Beim Austritt aus der VOLLHARDSchen Flasche passieren die Gase einen Dreiwegehahn *E*, ein Rohr mit Ätzkalk *F* und einen Quecksilberverschluss, um danach in das zweite, dem ersten völlig gleichartig beschickte Rohr zu treten. Von dort gelangen sie nunmehr wieder mit Vermeidung der Berührung mit Gummi in die zweite VOLLHARDSche Absorptionsflasche *G*, an welche noch ein Gasometer, bezw. ein Experimentiergasrohr zur Bestimmung des durchgehenden Gasquantums angeschlossen wird.

Zu Beginn des Versuches war es offenbar erforderlich, die Luft aus dem Apparat zu verdrängen. Denn wenn auch durch einen Kunstgriff, der noch erwähnt wird, der Inhalt der Eisenasbestrohren stets gegen Luftzutritt geschützt war, so enthielten doch die auf der linken Seite der Zeichnung ersichtlichen Glasapparate nach dem Zusammensetzen sämtlich Luft. Zu dem Ende wurden zunächst die Hähne *a* und *e* so gestellt und durch einen Kautschukschlauch verbunden, daß ein Teil des entwickelten Ammoniaks durch die eine, ein anderer Teil durch die andere Katalysatorröhre strömte. Der eine Gasstrom trat durch das Schwanzende des Dreiweghahns *E*, der andere durch das Schwanzende des Dreiweghahns *b*, in die Atmosphäre über. (Die Kautschukverbindung von *b* nach *H* war hierbei entfernt). Bei unveränderter Stellung der Hähne wurde nach Verdrängung der Luft angeheizt, darauf das Schwanzende von *b* mit der Waschflasche *H*, der Ausgang dieser Waschflasche mit *g* verbunden, *a* geschlossen und *E* so gestellt, daß das durch das Rohr einströmende Zersetzungsgas den Weg *b—H—g—B—E* machte und durch das Schwanzende von *E* in die Atmosphäre trat, während das Rohrsystem von *E* bis zum Schwanzende von *e* und von dort durch den verbindenden Kautschukschlauch zum Hahn *a* durch die Stellung des Hahns *E* abgeschlossen war. Die Waschflasche *H* ent-

hielt Schwefelsäure, welche das in dem Zersetzungsgas von Rohr eins enthaltene Ammoniak absorbierte, während die Zersetzungsprodukte Stickstoff und Wasserstoff die Absorptionsflasche *B* am linken Ende des Systems ausspülten. War dies erreicht, so wurde der Hahn *E* so gestellt, daß das Zersetzungsgas durch ihn nicht mehr in die Luft austrat, sondern nach rechts weiter floß. Zugleich wurde die Verbindung zwischen *e* und *a* gelöst. Das Ammoniak strömte also jetzt durch das Rohr eins zu dem Hahn *b*, von dort durch die Waschflasche *H* und den Hahn *g* zu der VOLLHARDSchen Absorptionsflasche *B* am linken Ende und von dort durch den Hahn *E* und das anschließende Ätzkalkrohr *F* zum Katalysatorrohr zwei, von dem es endlich durch das Schwanzende des Hahnes *e* ins Freie gelangte. Nach einer längeren Weile wurde schließlich der Hahn *b* so gestellt, daß das Gas nicht mehr durch die Waschflasche *H*, sondern auf direktem Wege zu der VOLLHARDSchen Absorptionsflasche an dem linken Ende gelangte, gleichzeitig wurde der Hahn *g* geschlossen und der Hahn *e* so gestellt, daß das Gas nicht mehr an seinem Schwanzende in die Luft trat, sondern durch seine Mittelbohrung in die rechtsseitige VOLLHARDSche Absorptionsflasche *G* gelangte. Durch diese Operation wurde erreicht, daß erstlich der Zutritt von Luft zum erhitzten Katalysator gänzlich vermieden, zweitens die Absorption der Ammoniakmengen, die zur Bestimmung gelangen sollten, gleichzeitig und zwar erst dann begonnen wurde, wenn das ganze System einen stationären Zustand angenommen hatte und von den Anfangsoperationen herrührende fremde Anteile von Ammoniak aus allen Teilen des Apparates sicher entfernt waren. Als schädlicher Raum weist das System nur das Volumen des kapillaren Glasrohres zwischen den Hähnen *b* und *g* auf, welches besonders darum sehr klein war, weil die Hähne sich dicht beieinander befanden. In allen Fällen waren die VOLLHARDSchen Absorptionsflaschen mit 75 ccm n./50 oder seltener n./100 Schwefelsäure beschickt. Bei Schluß des Versuches wurde zunächst *b*, *E* und *e* so gestellt, daß das Gas durch das Schwanzende von *b* ins Freie trat, während der Raum zwischen *E* und *e* abgeschlossen war. Dann wurde die Vollhardflasche *G* abgenommen, die Verbindung zwischen *a* und *e* hergestellt, *e* wieder geöffnet und die beiden Glockenverschlüsse am linken Ausgang der Rohre eins und zwei herausgehoben. Es strömte also jetzt Zersetzungsgas aus beiden Röhren frei in die Atmosphäre. An Stelle der herausgenommenen Glocken wurde nun über die Quecksilbernäpfe ein gemeinsames Schlußstück gesenkt, der Ofen abgestellt und das in sich geschlossene System

unter Ammoniakdruck erkaltet, worauf die beiden Katalysatorröhren durch die Hähne *e* und *n* rechts abgeschlossen wurden.

Wir führen das Ergebnis der Versuche einzeln an.

I. Dauer 310 Minuten, Überdruck am Manometer vor der ersten VOLLHARDSCHEN Flasche zwischen 6 und 25 mm Quecksilber schwankend, Temperatur zu Beginn  $870^{\circ}\text{C.}$  nach 30 Minuten  $1005^{\circ}\text{C.}$ , von da ab 1057 mit Schwankungen von  $\pm 28^{\circ}\text{C.}$  Die erste Absorptionsflasche enthielt 5.42 mg Ammoniak, die zweite enthielt 5.24 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 14.509 Liter ( $0^{\circ}$ , 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.00% Wasserstoff (das reine Zersetzungsgas sollte 75.0% Wasserstoff neben 25.0% Stickstoff enthalten). Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.98 Teile, ebensogroß ist die Ammoniakbildung.

II. Dauer 680 Minuten, Überdruck (siehe I) zwischen 6 und 32 mm Quecksilber schwankend, Temperatur  $1037 \pm 17^{\circ}\text{C.}$  Die erste Absorptionsflasche enthielt 3.13 mg Ammoniak, die zweite enthielt 3.06 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 17.948 Liter ( $0^{\circ}$ , 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.0% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.46, ebensogroß ist die Ammoniakbildung.

III. Es mußte jedes Rohr in einem besonderen Ofen erhitzt werden, da der früher benutzte elektrische Ofen beschädigt war und die beiden anderen verfügbaren Öfen zu eng waren, um beide Katalysator-Röhren zugleich aufzunehmen. Dauer 570 Minuten, Überdruck zwischen 2 und 25 mm Quecksilber schwankend, Temperatur  $1024^{\circ} \pm 19^{\circ}\text{C.}$  in dem Ofen, in welchem das Ammoniak zersetzt wurde, der andere Ofen wich in seiner Temperatur einmal für kurze Zeit um  $23^{\circ}\text{C.}$ , sonst nicht mehr als um  $\pm 10^{\circ}\text{C.}$  ab. Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.224 mg Ammoniak, die zweite enthielt 1.581 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 15.706 Liter ( $0^{\circ}$ , 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.7% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.20 Teile, die Ammoniakbildung geht mit 0.26 Teilen auf 1000 Teile etwas darüber hinaus.

IV. Zwei Öfen wie bei III. Der unveränderte Katalysator von III wurde benutzt. Nach dem Versuch III und vor dem Versuch IV ging der Gasstrom bei  $1000^{\circ} 16\frac{1}{2}\%$  Stunden in derselben Art durch die Rohre, wie während der Versuche selbst. Danach wurden die eigentlichen Versuchsbeobachtungen begonnen. Dauer 610 Minuten. Überdruck zwischen 9 und 28 mm Quecksilber schwankend, Temperatur  $1016^{\circ}\text{C.} \pm 10^{\circ}\text{C.}$  in dem Ofen, in dem das Ammoniak zerlegt wurde, der andere Ofen wich in seiner Temperatur einmal für kurze Zeit um  $35^{\circ}\text{C.}$  nach oben ab, sonst um weniger und war im Mittel  $15^{\circ}\text{C.}$  wärmer als der erste Ofen. Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.33 mg Ammoniak, die zweite enthielt 0.85 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 16.53 Liter ( $0^{\circ}$ , 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.2% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.21 Teile, die Ammoniakbildung bleibt mit 0.14 Teilen auf 1000 Teile etwas dahinter zurück.

V. Die Anordnung blieb unverändert. Der Gasstrom ging ununterbrochen zwischen diesem und dem vorangehenden Versuch  $1\frac{1}{2}$  Tage bei  $1000^{\circ}\text{C.}$  durch das System. Danach wurden die eigentlichen Versuchsbeobachtungen begonnen. Dauer 325 Minuten. Überdruck zwischen 5 und



30 mm Quecksilber schwankend, Temperatur  $1009 \pm 6^\circ \text{C.}$  in dem Ofen, in dem das Ammoniakgas zerlegt wurde, der andere Ofen hatte eine Temperatur von  $1005^\circ \text{C.} \pm 3^\circ \text{C.}$  Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.19 mg Ammoniak, die zweite 0.82 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 13.786 Liter ( $0^\circ$ , 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.8% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.23 Teile, die Ammoniakbildung bleibt mit 0.16 Teilen auf 1000 Teilen etwas dahinter zurück.

VI. Die Anordnung blieb unverändert. Der Gasstrom ging ununterbrochen zwischen diesem und dem vorangehenden Versuche 20 Stunden bei  $1000^\circ \text{C.}$  durch das System. Danach wurden die eigentlichen Versuchsbeobachtungen begonnen. Dauer 405 Minuten. Überdruck zwischen 5 und 20 mm Quecksilber schwankend. Temperatur  $1016^\circ \text{C.} \pm 4^\circ \text{C.}$  in dem Ofen, in dem das Ammoniakgas zerlegt wurde, der andere Ofen hatte eine Temperatur von  $1025^\circ \text{C.} \pm 5^\circ \text{C.}$  Die erste Absorptionsflasche enthielt 0.97 mg Ammoniak, die zweite 0.87 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 16.86 Liter ( $0^\circ$ , 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.7% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen 0.15 Teile, die Ammoniakbildung stimmt mit 0.14 Teilen auf 1000 Teile damit ziemlich genau überein.

VII. Die Anordnung wurde nur insofern verändert als die Zersetzungsröhre zur Bildungsröhre und die Bildungsröhre zur Zersetzungsröhre gemacht wurde. Dauer 390 Minuten. Überdruck zwischen 14 und 35 mm Quecksilber schwankend. Temperatur  $1013^\circ \text{C.} \pm 17^\circ \text{C.}$  in dem Ofen, in dem das Ammoniakgas zerlegt wurde, ebenso im anderen Ofen. Die erste Absorptionsflasche enthielt 0.87 mg Ammoniak, die zweite 0.92 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 11.38 Liter ( $0^\circ$ , 760 mm trocken). Danach sind nichtzerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.2 Teile. Die Ammoniakbildung stimmt mit 0.21 Teile auf 1000 Teilen damit ziemlich genau überein.

Das Ergebnis dieser sechs Versuche, von denen die vier letzten eine zusammenhängende Gruppe bilden, da sie mit demselben Eisenasbest durchgeführt sind, ist in der folgenden kleinen Tabelle zusammengefaßt, die schon in unserer vorläufigen Mitteilung abgedruckt wurde.

Versuchsnummer	Übergeleitet. Liter Gas reduziert	Von 1000 Teilen Ammoniak zerfiel nicht	Statt 1000 Teile Ammoniak wurden gebildet
I	14.509	$\leftarrow 0.98 \rightarrow$	
II	17.948	$\leftarrow 0.46 \rightarrow$	
III	15.706	0.20	0.26
IV	16.530	0.21	0.14
V	13.786	0.23	0.16
VI	16.863	0.15	0.14
VII	11.380	0.20	0.21

Die Ergebnisse des zweiten und vor allem des ersten Versuches fallen aus der Reihe der übrigen heraus. Wir haben bereits in

unserer vorläufigen Mitteilung der Vermutung Ausdruck gegeben, daß eine langsame nicht umkehrbare Veränderung des Eisens diese Abweichung verschuldet hat. Wir legen deshalb den Ergebnissen des zweiten und vor allem des ersten Versuches bei der Bildung eines Mittelwertes nur geringes Gewicht bei.

Um die Frage weiter zu prüfen, ob etwa eine Änderung in der Wirksamkeit des Eisens bei längerer Wirkungsdauer stattfindet, haben wir mit einer ungemein kleinen Menge Eisenasbest ein sehr großes Volumen des Gemenges aus drei Raumteilen Wasserstoff und ein Raumteil Stickstoff katalysiert. Wir fanden, daß die ersten überfließenden Anteile des Gases sehr nahezu ebensoviel Ammoniak enthalten als wie die letzten und daß man dem Gleichgewichte dabei dauernd nahe kommt.

Bei diesem Dauerversuche wurden 220 Liter (feucht unreduziert gemessen) von  $\frac{3}{4}$  Vol.-Teilen Wasserstoff und  $\frac{1}{4}$  Vol.-Teilen Stickstoff trocken bei ein wenig mehr als atmosphärischem Drucke über eine Asbestflocke geführt, die nur ein Milligramm Eisen auf sich trug und in einem glasierten Porzellanrohre auf  $1005 \pm 20^\circ \text{C}$  erhalten wurde. Die Gase, welche die Flocke passiert hatten, wurden zeitweise durch titrierte Schwefelsäure geführt und die Ammoniakmengen bestimmt, wie aus dem folgenden Protokoll zu entnehmen ist.

11 Liter gingen durch. Danach lieferten in 13 St. 35 Min. durchgehende 38 Liter 1.292 mg Ammoniak. Der Gasstrom floss  $7\frac{1}{2}$  Stunden mit annähernd gleicher Geschwindigkeit weiter. Danach lieferten in 19 St. durchgehende 39 Liter 1.054 mg Ammoniak. Nachdem die Apparatur im Gasstrom erkaltet und 3 Tage kalt darin gestanden, danach wieder angeheizt und ein Volumen von  $9\frac{1}{2}$  Liter bei  $1020^\circ \text{C}$ . durchgegangen war, lieferten in 24 St. durchgehende 62.5 Liter 1.693 mg Ammoniak. Nachdem weitere 33.6 Liter in 40 St. bei derselben Temperatur hindurch gegangen waren, lieferten in 32 St. durchgehende 43.7 Liter 1.411 mg Ammoniak.<sup>1</sup> Daraus ergibt sich:

---

<sup>1</sup> Die innen und außen glasierten Porzellanröhren der Berliner Porzellanmanufaktur, welche wir verwendeten, enthielten offenbar ein wenig Eisen in der Glasur, denn die Außenglasur des Rohres nahm bei mehrtägigem Verweilen auf hoher Temperatur eine rote, offenbar von Eisenoxyd herrührende Farbe an, während die Innenglasur in dem Stickstoff-Wasserstoffstrom eine graustichige Farbe erhielt. Nach der Angabe der Porzellanmanufaktur war die Glasur bis  $1200^\circ$  feuerbeständig. Wir haben eine so hohe Temperatur niemals angewandt und uns auch am Schlusse des hier behandelten Dauerversuchs durch Zerschlagen der Röhre überzeugt, daß die Innenglasur noch tadellos und die erwähnte Verfärbung derselben sehr geringfügig war. Eine Mitwirkung des Eisens in der Glasur halten wir danach für unwesentlich.

	Geschwindigkeit ccm/sec.	Ammoniak: mg pro Liter Gas
<i>a</i>	0.78	0.033
<i>b</i>	0.67	0.027
<i>c</i>	0.72	0.027
<i>d</i>	0.38	0.032

Man sieht weiter, daß die 145 Liter, für welche die Ausbeute gemessen wurde, 4.158 mg Ammoniak ergaben. Für die Gesamtmenge von 220 Liter berechnen sich danach 6.2 mg Ammoniak. Das sind, wie angemerkt sei, 20 Mole Ammoniak auf 1 Atomgewicht Eisen. Berechnet man die Ammoniakausbeute auf das Gasvolumen, so findet man sie naturgemäÙ etwas kleiner als bei den früher mitgeteilten Gleichgewichtsbestimmungen. Um das Gas durch die winzige Eisenflocke bis zum Gleichgewicht zu bringen, hätte man es jedenfalls erheblich langsamer strömen lassen müssen. Die Abweichung ist übrigens nicht sehr erheblich. Denn die 145 Liter (feucht, nicht reduziert) des angewandten Gases können stöchiometrisch liefern 51 g Ammoniak, und haben 4.158 mgr Ammoniak geliefert. Die Ausbeute beträgt also etwas unter  $\frac{1}{10}$  per mille, während die Gleichgewichtsbestimmungen (Tabelle Versuch 3—7) Werte in der Nähe von 0.2 per mille für das Gleichgewicht ergeben.

Zur Bestätigung der in der Tabelle angegebenen Gleichgewichtswerte haben wir Versuche ausgeführt, bei denen Nickel als Katalysator diene.

Die Anordnung war dieselbe, die wir beim Eisen beschrieben haben. Die Bildungs- und Zersetzungsrohre befanden sich im gleichen Ofen. Das Nickel war im Ofen selbst aus Nickelnitrat durch Wasserstoff reduziert. Als Träger des Nickels diene feinverteilte Kieselsäure, die aus Siliciumchlorid bereitet, mit Nickelnitrat getränkt und dann getrocknet worden war. Das Ergebnis der Versuche war im einzelnen:

I. Dauer 565 Minuten; Überdruck am Manometer vor der ersten VOLLHARDSchen Flasche zwischen 7—39 mm Quecksilber schwankend; Temperatur 1006—1042° C., vorübergehend 1068° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.156 mg Ammoniak, die zweite enthielt 0.486 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 12.173 Liter. Die Analyse ergab 75.5 % Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.25 Teile. Die Ammoniakbildung bleibt mit 0.11 Teilen auf 1000 Teile etwas dahinter zurück.

II. Dauer 450 Minuten, Überdruck am Manometer vor der ersten VOLL-

HARDSCHEN Flasche zwischen 11—43 mm Quecksilber schwankend; Temperatur 1016—1024° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 2.275 mg Ammoniak, die zweite 1.275 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 12.359 Liter. Die Analyse ergab 72 % Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.485 Teile. Die Ammoniakbildung bleibt mit 0.272 Teilen auf 1000 Teile etwas dahinter zurück.

Bei diesen beiden Versuchen bleibt die Ammoniakbildung hinter dem Zerfall etwas zurück. Dies liegt daran, daß das Nickel eine viel geringere katalytische Wirkung übt als das Eisen und daß das Gleichgewicht deshalb nur knapp erreicht wird. Als wir die Nickelkieselsäureschicht, die in den beiden vorigen Versuchen 20 cm Länge hatte, für einen dritten Versuch auf 10 cm Länge verkürzten, erwies sich der Katalysator ganz unfähig, das Ammoniak bis zum Gleichgewicht zu zerlegen.

III. Dauer 480 Minuten; Überdruck am Manometer vor der ersten VOLLHARDSCHEN Flasche zwischen 5—20 mm Quecksilber schwankend; Temperatur 1012—1029° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 50.014 mg Ammoniak, die zweite 1.122 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 20.235 Liter.<sup>1</sup>

Wir schlossen aus den mitgeteilten Ergebnissen, daß Ammoniak bei 1020° C. mit seinen Zerfallsprodukten unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht ist, wenn von 1000 Molen Ammoniak 999.76 zerfallen sind. Die Partialdrucke der drei Gasbestandteile werden darnach im Gleichgewichte bei dieser Temperatur betragen  $p_{H_2} = 0.75$  Atmosphären,  $p_{N_2} = 0.25$  Atmosphären,  $p_{NH_3} = 0.12 \cdot 10^{-3}$  Atmosphären. Daraus ergibt sich

$$k_{(1020)} = \frac{0.25^{1/2} \cdot 0.75^{3/2}}{0.12 \cdot 10^{-3}} = \frac{324.76}{0.12} = 2706.$$

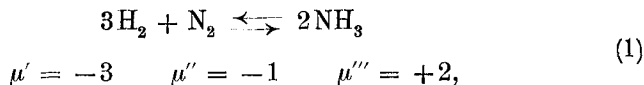
Um das Ergebnis beurteilen zu können, wollen wir die freie Energie der Ammoniakbildung als Funktion der Temperatur darzustellen versuchen. Auf den gleichen Versuch des Herrn JÜTNER

<sup>1</sup> Gelegentlich dieser Versuche haben wir auch einmal bei viel niedriger Temperatur ein Gemenge von 1 Teil Stickstoff und 3 Volumenteilen Wasserstoff unter ganz gleichen Bedingungen über die 20 cm lange Schicht des Nickelkatalysators gehen lassen. Die Dauer des Versuches war 480 Minuten; die Temperatur betrug ca. 630° C. Der Gasrest machte 9.92 Liter aus. Die Ammoniakbildung betrug 1.326 mg  $NH_3$ , entsprechend 0.352 pro Mille der möglichen Menge. Das Gleichgewicht liegt bei dieser Temperatur bei einem wesentlich höheren Ammoniakgehalt als dem erreichten. Das Versuchsergebnis lehrt im Zusammenhange mit dem Resultate des Versuches III, daß bei einer erheblich unter 1000° C. gelegenen Temperatur das Nickel seine katalytische Wirkung auf die Ammoniakbildung nur äußerst träge ausübt.

VON JONSTORF haben wir in unserer vorläufigen Mitteilung hingewiesen<sup>1</sup>. Ein sichtlicher Ableitungsfehler des genannten Gelehrten, dessen Beseitigung nur die Konstante des Ausdruckes berührte, wurde berichtet. Die Benutzung der Formel unterblieb, weil eine der Grundlagen, nämlich die spezifische Wärme des Ammoniaks bei hohen Temperaturen, nicht sicher genug erschien. Im übrigen wurde gegen den Ausdruck kein Einwand erhoben.

Nachträglich finden wir, daß Herr v. JÜPTNER in die numerischen Rechnungen seiner eben angezogenen letzten Mitteilung<sup>2</sup> in nicht gleich erkennbarer Art einen Fehler hineingebracht hat. Während er nämlich früher den Unterschied der spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe, durch dessen Berücksichtigung er BODLÄNDERS<sup>3</sup> Rechnungen über die freie Energie der technisch wichtigen Gasreaktionen zu verbessern bestrebt war, als den Unterschied bei konstantem Drucke verstand, ist in seiner letzten Mitteilung stillschweigend der Unterschied bei konstantem Volumen in die numerische Rechnung eingestellt. Waren die früheren Rechnungen der Berichtigung bedürftig, weil die Vorzeichen des berechneten Unterschiedes unrichtig war, so sind es die neueren wegen dieser Vertauschung der spezifischen Wärmen bei konstantem Drucke gegen solche bei konstantem Volumen.

Was die theoretische Grundlage der Berechnung anlangt, so läßt sie sich in der verschiedensten Art geben. Bezeichnen wir mit  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\mu''' \dots$  die Molekülzahlen der betrachteten Reaktion, wobei diejenigen negativ zu nehmen sind, die den verschwindenden Stoffen angehören, und diejenigen, die den entstehenden angehören, positiv also z. B.



bezeichnen wir weiter mit  $A$  die maximale Arbeit beim isotherm-reversiblen Vorgang, mit  $R$  die Gaskonstante, mit  $T$  die absolute Temperatur, mit  $\ln$  den natürlichen und mit  $\log$  den dekadischen Logarithmus, schließlieh mit  $c'$ ,  $c''$ ,  $c''' \dots$  die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in Molen pro Liter und mit  $p'$ ,  $p''$ ,  $p''' \dots$  ihre Partialdrucke in Atmosphären, so kann man bekanntlich mit gleichem Rechte setzen:

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 111.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 235.

<sup>3</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902), 833.

$$A = RT \ln k - RT \sum \mu' \ln c' \quad (2)$$

oder

$$A = RT \ln k - RT \sum \mu' \ln p', \quad (3)$$

indem man unter  $k$  die Gleichgewichtskonstante versteht.<sup>1</sup> Der von uns angegebene Wert entspricht dem Ausdrucke (3). Will man den Einfluß der Temperatur darstellen, so muß man  $\ln k$  im Falle der Formel (2) als Funktion der Wärmetönung und der Temperatur bei konstanten Konzentrationen d. h. bei konstantem Volumen, im Falle (3) als Funktion der Wärmetönung und der Temperatur bei konstanten Drucken ausdrücken. Im ersteren Falle ist

$$\ln k = \text{konst.} = \int \frac{Q_{(v, T)}}{R T^2} dT, \quad (4)$$

im zweiten

$$\ln k = \text{konst.} + \int \frac{Q_{(p, T)}}{R T^2} dT. \quad (5)$$

Es ist also im ersten Falle mit der Wärmetönung bei konstantem Volumen, im zweiten mit der Wärmetönung bei konstantem Druck zu rechnen, worauf VAN'T HOFF<sup>2</sup> besonders aufmerksam macht. Drückt man den Unterschied der mittleren spezifischen Wärmen (zwischen 0° und  $T$ ) des verschwindenden und entstehenden Systems bei konstantem Volumen durch  $q'_v + q'' T$  und bei konstantem Druck durch  $q'_p + q'' T$  aus, so ist<sup>3</sup>

$$Q_{(v, T)} = Q_0 + q'_v T + q'' T^2 \quad (6)$$

$$Q_{(p, T)} = Q_0 + q'_p T + q'' T^2 \quad (7)$$

und das Integral von (4) bzw. (5) wird

$$A = Q_0 - q'_v T \ln T - q'' T^2 - \sum \mu' \ln c' + \text{konst. } T \quad (8)$$

$$A = Q_0 - q'_p T \ln T - q'' T^2 - \sum \mu' \ln p' + \text{konst. } T. \quad (9)$$

HABER und BRUNER<sup>4</sup> haben die Formel (9) in einem Falle benutzt, in welchem die Reaktion bei konstantem Drucke verlief.

<sup>1</sup> Deren Wert in (2) und (3) natürlich im allgemeinen — wenn nicht  $\sum \mu' =$  Null ist — numerisch verschieden ist.

<sup>2</sup> VAN'T HOFF, Vorlesungen, II. Aufl., (1901), Heft 3, 84.

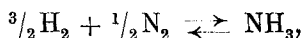
<sup>3</sup> NERNST, Theoretische Chemie, IV. Aufl., (1903), 584.

<sup>4</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 710.

HABER und TOLLOZKO<sup>1</sup> die Formel (8) für einen Fall entwickelt, bei welchem die äußere Arbeit als verschwindend klein angesehen werden konnte. Man erhält Formel (9) aus Formel (8) durch eine einfache Umformung, indem man für  $c'$  den Wert  $p'/RT$  einführt. Die Formel (9) ist im wesentlichen identisch mit dem von LE CHATELIER<sup>2</sup> bei seinen Dissoziationsversuchen benutzten Ausdruck.

Sie findet sich ferner ähnlich ( $q'' = 0$ ) bei PLANCK<sup>3</sup> und läßt sich leicht durch einen Kreisprozeß gewinnen.<sup>4</sup> Für  $\sum \mu' = 0$  wird (8) und (9) identisch, indem zugleich der Unterschied von  $q'_v$  und  $q'_p$  verschwindet.

Für unseren Fall ist die Formel (9) anzuwenden. Schwierigkeiten bereitet dabei die Auswertung des Ausdruckes  $q'_p + q''T$ . Beziehen wir alle Werte auf die halbierte Formel



so beträgt die Wärmetönung bei konstantem Druck und gewöhnlicher Temperatur 12000 cal. und für die Größe  $q'_p + q''T$  ist die Summe der mittleren spezifischen Wärme von  $\frac{3}{2}$  Mol  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}$  Mol  $\text{N}_2$  abzüglich der mittleren spezifischen Wärme von ein Mol  $\text{NH}_3$ , beide bei konstantem Drucke, einzusetzen. Daß Wasserstoff und Stickstoff die gleiche spezifische Wärme haben, steht fest. Nach den Beobachtungen von LANGEN kann man für Temperaturen bis 1700° die mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck für das Mol  $6.64 + 0.0006 T$  setzen.<sup>5</sup>

Die mittlere spezifische Wärme des Ammoniaks ist hingegen unsicher. Wir wollen die WIEDEMANNschen<sup>6</sup> Werte in WÜLLNERS<sup>7</sup> Berechnung benutzen. Danach ist die wahre spezifische Wärme des Ammoniaks pro Mol bei konstantem Druck und 0° = 8.54 cal. bei 100° 9.07 cal. und 200° 9.59 cal. Aus diesen Zahlen kann man

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. **41** (1901), 407.

<sup>2</sup> LE CHATELIER, *Annales des mines* **13** (1888), 260.

<sup>3</sup> PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik Leipzig (1897), 205.

<sup>4</sup> Vergl. HABER, Thermodynamische Vorlesungen über techn. Gase, 1905.

<sup>5</sup> LANGEN, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 8, (1903), S. 1—54.

<sup>6</sup> SCHREBER, *Dingler Polytechn. Journ.* **318** (1903), 435 berechnet aus LANGENS Daten den Wert etwas abweichend und zwar näher an der von MALLARD und LE CHATELIER aus Sprengstoff-Versuchen abgeleiteten Zahl. Für unsere Zwecke kommt auf den Unterschied nicht viel an.

<sup>7</sup> WÜLLNER, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. II, S. 529, Leipzig 1896, (5. Aufl.)

durch Extrapolation die mittlere spezifische Wärme (bei konstantem Drucke) des Ammoniaks pro Mol ableiten zu  $7.1 + 0.0026 T$ . Damit findet man dann leicht

$$\varrho_p' + \varrho'' T = 6.18 - 0.0014 T.$$

Mit Hilfe dessen ergibt sich die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte zu 10329 cal. und man erhält für die freie Energie der Ammoniakbildung:

$$A = 10329 - 14.21 T \log T + 0.0014 T^2 + 4.56 T \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}} + \text{konst. } T.$$

Aus unserem experimentellen Befund folgt für  $\frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}}$  der Wert 2706 bei  $T = 1293^\circ$  (absolut) und  $A = 0$ . Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich die Konstante bestimmen, so daß man schließlich erhält

$$A = 10329 - 14.21 T (\log T - 1.35) + 0.0014 T^2 + 4.56 T \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}}.$$

Indem man in diesem Ausdrucke für  $T$  verschiedene Werte einsetzt und dabei  $A = 0$  nimmt, erhält man die Gleichgewichtszusammensetzung von Gemischen aus Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen. Nimmt man die Bedingungen hinzu, daß der Gesamtdruck der drei Gase eine Atmosphäre betragen soll und daß die Mengen von Wasserstoff und Stickstoff die stöchiometrischen sein sollen, so sind die Gas-mischungen eindeutig bestimmt. Die folgende kleine Tabelle gibt das Ergebnis solcher Ausrechnungen.

Temperatur in $^\circ\text{C}$ .	Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung		
	Vol.-% $\text{H}_2$	Vol.-% $\text{N}_2$	Vol.-% $\text{NH}_3$
27	1.12	0.37	98.51
327	68.46	22.82	8.72
627	74.84	24.95	0.21
927	75	25	0.024
1020	75	25	0.012

Wir schließen aus diesen Zahlen zunächst, daß der Mangel genau konstanter Temperatur bei unseren Versuchen unerheblich war. Denn in der Nähe von  $1000^\circ$  ändert sich, wie man aus den



Zahlen der Tabelle entnimmt, das Gleichgewicht nur langsam mit der Temperatur, und die Ungenauigkeit der Ammoniakbestimmung wiegt schwerer als eine Temperaturschwankung. Ebenso unerheblich ist, wie man sich leicht rechnerisch überzeugt, der Einfluß kleiner Druckschwankungen. Weiter aber folgt aus unserer Tabelle, daß von beginnender Rotglut aufwärts kein Katalysator mehr als Spuren Ammoniak bei der günstigsten Gasmischung erzeugen kann, wenn man bei gewöhnlichem Drucke arbeitet. Auch bei stark erhöhtem Druck bliebe die Lage des Gleichgewichts stets eine sehr ungünstige. Wenn man praktische Erfolge mit einem Katalysator erreichen will, so darf man seine Temperatur nicht wesentlich über 300° C. steigen lassen. Der Vorgang der Ammoniakbildung hat im HELMHOLTZschen Sinne<sup>1</sup> eine besonders hohe „latente Wärme“. Die spezifische Wärme der am Umsatz beteiligten Stoffe nimmt bei der Reaktion der Ammoniakbildung sehr stark ab, und von der großen Menge freier werdender Reaktionswärme ist darum bei hoher Temperatur der größte Teil der isothermen Verwandlung in Arbeit unfähig. Die Unsicherheit der Zahlen über die spezifische Wärme des Ammoniaks, welche durch Extrapolation gefunden ist, bildet eine zurzeit unvermeidliche Quelle der Unsicherheit. Es ist aber anzunehmen, daß sich an den beiden gezogenen Schlüssen nichts wesentliches ändern wird, wenn genauere Zahlen für diese Größe künftig ermittelt werden.<sup>2</sup>

## II. Ammoniakbildungen mit Zwischenreaktionen.

Wir haben nun weiter das Verhalten des Mangans und des Calciums unter der Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoff geprüft, um zu erkennen, wie die eingangs erwähnten Zwischenreaktionen verlaufen.

### a) Versuche mit Calciumverbindungen.

Das verwendete Calcium entstammte den „Elektrochemischen Werken“ in Bitterfeld. Das Vorratsstück stellte einen massiven Block dar, von welchem mit Hilfe der Bohrmaschine unter einer Petroleumdecke dünne Späne abgedreht wurden. Diese Späne wurden

<sup>1</sup> Vorlesungen, Band VI (herausgegeben von RICHARZ, Leipzig 1903), S. 287.

<sup>2</sup> Wegen der theoretischen Behandlung dieses Falles und verwandter Fälle, vergleiche man HABER, Thermodynamische Vorträge über technische Gase, (1905).

mit niedrigsiedendem Petroläther von dem Erdöl befreit, unter dem sie aufbewahrt waren und in einem Porzellanschiffchen in ein zweiseitig glasiertes Porzellanrohr geschoben, welches elektrisch auf passende Temperatur geheizt und mit sorgfältig durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Stickstoff oder Wasserstoff durchströmt werden konnte. Der trockene Gasstrom entfernte bei gelinder Wärme die Reste anhaftenden Ligroins und erzeugte Nitrid bezw. Hydrür. Die Gase, welche über das Schiffchen gegangen waren, wurden beim Austritt aus dem Porzellanrohr auf Ammoniak untersucht. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement bestimmt.

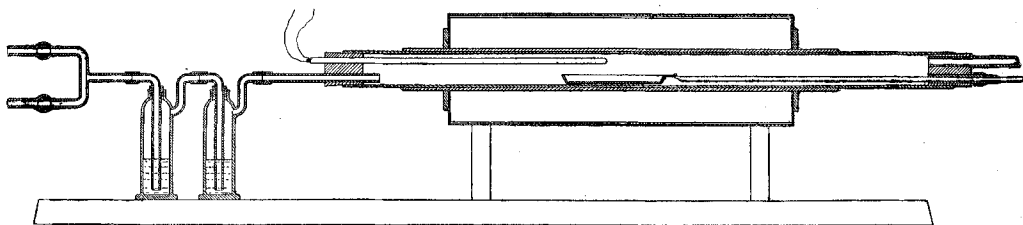


Fig. 2.

Das benutzte Porzellanrohr ragte aus der elektrischen Heizvorrichtung bei allen Versuchen soweit hervor, daß das eine Ende auf eine längere Strecke Zimmertemperatur behielt. Mit Hilfe eines dünnen Porzellanstabes, der ein Platinhäkchen an der Spitze trug, konnte das Schiffchen bequem aus der geheizten Zone in das kalte Rohrstück gezogen werden, ohne daß das Rohr geöffnet und der feuchten Zimmerluft Zutritt gestattet wurde. Nachdem der Schiffcheninhalt in dieser Zone erkaltet war, ließen sich Proben des Schiffcheninhalts bei raschem Öffnen des Rohres entnehmen, ohne daß der unvermeidliche Zutritt von ein wenig feuchter Zimmerluft erhebliche Störungen bedingt hätte. Diese Proben wurden analysiert.

Es ist bekannt, daß über konzentrierte Schwefelsäure getrocknete Gase bei Zimmertemperatur noch  $\frac{1}{4}$  mg  $\text{H}_2\text{O}$  pro 100 l<sup>1</sup> enthalten. Diese Menge ist indes so klein, daß sie für unsere Versuche nicht beachtet werden brauchte; es erschien auch nicht rätlich, ihre Entfernung mit Phosphorpentoxyd anzustreben, da der Nutzen sehr geringer Spuren von Wasserstoff in einem verwandten Falle erst

<sup>1</sup> MORLEY, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 24 (1885), 541 u. 27 (1888), 1.

unlängst von MOISSAN<sup>1</sup> festgestellt wurde. Erheblichen Feuchtigkeitsgehalt der Gase kann man nicht sorgfältig genug ausschließen, wenn man grobe Störungen vermeiden will.

Die Anordnung des Apparates ist in Figur 2 dargestellt. Figur 3 erläutert die zur Analyse verwendete Vorrichtung. Man

erkennt in derselben ein Glastiegelchen, das mit Hilfe einer gasdichten Glasführung beweglich ist. Der Glastiegel nimmt die im geschlossenen Wägegias zuvor gewogene Substanzprobe auf, welche durch den Wasserdampf zersetzt wird, den die aus verdünnter Schwefelsäure bestehende Beschickung bei gewöhnlicher Temperatur abgibt. Das entstehende Wasserstoffgas sammelt sich bei dem mehrere Stunden beanspruchenden Vorgang in der angeschlossenen großen Gasbürette, während die entstehende Ammoniak von der verdünnten Schwefelsäure aufgenommen wird, welche das Glastiegelchen umgibt und die Gefäßwände befeuchtet. Zum Schlusse wird das Zersetzungsgefäß vollständig mit verdünnter Schwefelsäure

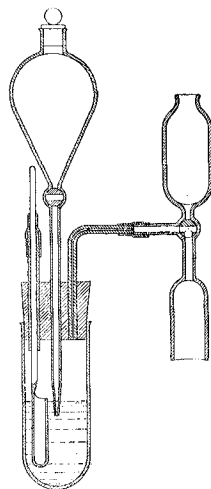


Fig. 3.

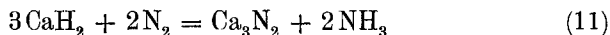
gefüllt und dadurch der gesamte Gasinhalt in die Bürette hinübergedrängt. Die Sammelbürette enthält dann neben dem entbundenen Wasserstoff das Volumen an Luft, welches sich ursprünglich im Zersetzungsgefäß befand. Diese Luftmenge ergibt sich leicht aus einer Bestimmung des Sauerstoffs im gesammelten Gase. Der entbundene Wasserstoff wurde ebenfalls volumetrisch bestimmt und sein Gewicht mit Hilfe der beobachteten Daten für Druck und Temperatur abgeleitet. Aus der Säure im Zersetzungsgefäß wurde das Ammoniak nach dem Übersättigen mit Alkali abgetrieben und titrimetrisch bestimmt. Aus der Wasserstoff- und der Ammoniakbestimmung berechnete sich der Gehalt der untersuchten Substanz an  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  und  $\text{CaH}_2$ , wenn metallisches Calcium in der Probe nicht mehr anwesend war. Die Differenz zwischen dem Gewicht angewandter Substanz und dem Gewicht an  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  und  $\text{CaH}_2$  stellte Ätzkalk dar, dessen Entstehung bei den Operationen der Probe- nahme nie ganz vermieden werden konnte.

<sup>1</sup> Vortrag auf dem V. internationalen Kongress für angewandte Chemie Berlin 1903, Kongressbericht, Bd. I, S. 82.

Es liefs sich zunächst qualitativ prüfen, bei welchen Temperaturen Wasserstoff nach der Gleichung



unter Atmosphärendruck aus Calciumnitrid merkliche Mengen Ammoniak entband. Unterhalb dieser Temperatur kommen Zwischenreaktionen des Calciums für die Ammoniakbildung aus den Elementen nicht in Betracht. Diese Versuche waren durch andere zu ergänzen, bei denen die Reaktionsmöglichkeit



in analoger Art untersucht wurde. Als Kennzeichen der Ammoniakbildung diente das Blauwerden eines kleinen Streifchens befeuchteten roten Lakmuspapieres, das in einem engen Röhrchen von den aus dem Heizraum austretenden Gasen bespült wurde. Dieser Streifen wurde jeweils mehrere Minuten lang beobachtet. Er läfst Ammoniakmengen leicht erkennen, die der titrimetrischen Bestimmung (mit  $\frac{1}{100}$  *n*-Säure) noch entgehen. Das Ergebnis dieser Versuche war ein einfaches: Aus Calciumnitrid und Wasserstoff entstand von 600° aufwärts Ammoniak. Dies entspricht der Angabe MOISSANS, welcher bei Rotglut und höherer Temperatur Ammoniakbildung beobachtete. Aus Calciumhydrür und Stickstoff entstand hingegen keine nachweisliche Menge Ammoniak. Wesentlich über 900° kann man bei Gegenwart von Calciumnitrid nicht wohl längere Zeit arbeiten, weil diese Substanz dann schmilzt und verdampft. Zur Erläuterung für das Verhalten des Calciumhydrürs im Stickstoffstrome führen wir eine kleine Zahlenreihe an. Das verwendete Calciumnitrid war bereitet worden, indem Calcium eine halbe Stunde im Stickstoffstrome auf 660° erhitzt, die abgekühlte Masse im Mörser zerrieben und danach erneut eine halbe Stunde auf 850° im Stickstoffstrom erhitzt worden war. Sie enthielt nach der Analyse 90.92%  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  und 3.24% Ca (Rest CaO).

Angewandt: 0.0936 g Substanz.

Gefunden: Wasserstoffgas 2.3 ccm von 27.5° u. 750.1 mm feucht, Ammoniak: 1.15 ccm  $\frac{1}{1}$  n. Berechnet wurde auf Calcium statt auf Calciumhydrür da die Substanz niemals dem Wasserstoff ausgesetzt worden war.

Die Masse wurde im Wasserstoffstrome bei langsam steigender Temperatur erhitzt

Zeit in Minuten	Temperatur in ° C.	Ammoniakbildung
0	490	nicht merklich
15	490	„
30	555	„
35	600	Spur
45	675	deutlich
53	735	erheblich
60	755	„
75	790	„
85	805	sehr erheblich
110	810	„
150	820	„
165	820	„

Wir haben uns mehrfach überzeugt, daß die Ammoniakbildung aus Calciumnitrid und Wasserstoff nicht von Feuchtigkeitsspuren herrührt. Am beweisendsten erscheint der Umstand, daß ein Gemenge von Nitrid und Hydrür wohl mit Wasserstoff, aber nicht mit Stickstoff Ammoniak gibt. Das Ausbleiben der Ammoniakbildung im Stickstoffstromen haben wir zunächst an einer Masse studiert, die 47.8%  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (0.2133 g lieferten 1.5 ccm  $\frac{1}{1} n \text{NH}_3$ ) und 28.6%  $\text{CaH}_2$  (0.2133 g lieferten 33.13 ccm  $\text{H}_2$ ) neben Ätzkalk enthielt und im Stickstoffstromen fast auf 1000° C. erhitzt wurde. Der später mitgeteilte Dauerversuch bei 800° lehrt das Gleiche. Ungleiches Wassergehalt des Stickstoffs und Wasserstoffs waren ausgeschlossen, da beide Gase dieselben Trockenflaschen (Fig. 2) passierten. Gelegentlich irreführend ist der Umstand, daß man in den ersten Momenten nach Einführung der Substanz in den Heizraum eine Ammoniakentwicklung wahrnimmt, wenn das Schiffchen zur Entnahme einer Substanzprobe zuvor an die Luft gebracht war. Es haftet dann immer eine kleine Menge Luftfeuchtigkeit an der Masse, sei es gebunden als Kalkhydrat an Ätzkalkpartikeln, sei es adsorbiert an der Wand des Schiffchens. Auch sei angemerkt, daß sich bei längerer Versuchsdauer die beim Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht entfernten letzten Feuchtigkeitsspuren dadurch verraten, daß auf der Substanz an der dem Gaszutritt zugewandten Seite ein weißer Hauch von Kalk auftritt. Die weiße Farbe des Kalks hebt sich so deutlich ab, daß man die kleinsten Mengen desselben erkennt. Da nach der früher angezogenen Angabe Schwefelsäure in 100 l Gas 0.25 mg Wasser zurückläßt, so müssen

0.078 mg Ätzkalk beim Überleiten von 10 l entstehen, was zur Erklärung jenes feinen Anfluges völlig zureicht.

Dafs die Einwirkung des Wasserstoffs auf Calciumnitrid merklich Ammoniak liefert, die Einwirkung von Stickstoff auf Calciumhydrür aber nicht, findet eine einfache Deutung, wenn wir die Beziehungen vergleichen, die im Falle der Gleichgewichtsherstellung gelten müssen. Bei der Einwirkung des Stickstoffs auf Calciumhydrür wird der abziehende Gasstrom im Gleichgewichte zu 99% und darüber aus Stickstoff bestehen, dem etwas Wasserstoff (aus dem Hydrür) und Ammoniak beigemengt ist. Im Falle der Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumnitrid wird das abgehende Gas unter gleichen Bedingungen zu 99% und darüber aus Wasserstoff nebst etwas Stickstoff (aus dem Nitrid) und Ammoniak bestehen. Nun gilt für den Zusammenhang des Ammoniakpartialdruckes und des Wasserstoffpartialdruckes nach früherer Darlegung

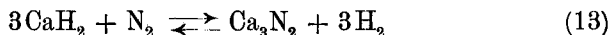
$$\frac{(p_{\text{H}_2})^3 - (p_{\text{H}_2})^4}{K} = p_{\text{NH}_3}^2 \quad (12)$$

Nehmen wir den Partialdruck des Wasserstoffs einmal zu 0.99 Atmosphären, das andere Mal zu 0.01 Atmosphären, so finden wir für die dem Gleichgewichte entsprechenden Ammoniakkonzentrationen das Verhältnis

$$\frac{p'_{\text{NH}_3}}{p''_{\text{NH}_3}} = \sqrt{\frac{0.99^3 - 0.99^4}{0.01^3 - 0.01^4}} \sim 100.$$

Beim Stickstoffüberleiten über ein Hydrür wird also das Gleichgewicht in den abziehenden Gasen nach diesem Beispiel bei hundertfach kleineren Ammoniakgehalten erreicht als beim Wasserstoffüberleiten über ein Nitrid. Da nun gemäß unseren Gleichgewichtsbestimmungen und Rechnungen, bei allen Temperaturen, bei denen überhaupt Ammoniakbildung nachzuweisen war (Tabelle S. 361), das Gleichgewicht zwischen Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak bei sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen liegt, so kann nicht überraschen, dafs die Ammoniakbildung aus Hydrür und Stickstoff unter der Schwelle des analytischen Nachweises bleibt.

Diese theoretische Darlegung setzt die Umkehrbarkeit der Zwischenreaktion bereits voraus. Wir haben dieselbe bewiesen, indem wir feststellten, dafs die Reaktion



je nachdem man Stickstoff oder Wasserstoff überleitet, abwechselnd in beiden Richtungen verläuft. Dabei zeigte sich eine Konplikation. Bilden die beiden festen Stoffe je eine selbständige Phase, so kann es beim Gesamtdrucke von einer Atmosphäre bei jeder Temperatur nur eine Mischung von Stickstoff und Wasserstoff geben, welche die Substanz unverändert läßt. In jedem anderen Falle wird die Reaktion in der einen oder anderen Richtung fast vollständig verlaufen. Die Beobachtung ergab, daß man weder mit reinem Stickstoff aus dem Hydrür vollständig zum Nitrid gelangt, noch mit nahezu reinem Wasserstoff vom Nitrid vollständig zum Hydrür. Calciumhydrür und -Nitrid sind also nicht selbständige Phasen. Bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf Nitrid bleibt die Umwandlung in Hydrür stets sehr unvollständig. Umgekehrt ist die Verwandlung des Hydrürs in Nitrid durch Stickstoff eine weitgehende.

Einschlüsse unveränderten Materials spielen bei der Unvollständigkeit der Reaktion jedenfalls keine wesentliche Rolle. Zwar ist das Nitrid, welches viel leichter als das Hydrür schmilzt, geneigt zu Brocken zusammen zu sintern. Aber diese Brocken sind bei  $900^{\circ}$  noch durchaus porös und werden, wie der Augenschein lehrt, durch die ganze Masse hindurch chemisch verändert. Denn während sie nach der Behandlung im Stickstoffstrome durch und durch dunkelbraun sind, zeigen sie sich nach der Behandlung im Wasserstoffstrome in ihrer ganzen Masse hellgelb, wie man beim Zerdrücken leicht erkennt. Die fast weiße Farbe des Calciumhydrürs, die man immer beobachtet, wenn man Calciummetall mit Wasserstoff behandelt, nehmen sie niemals an. Es ist ferner zu bemerken, daß auch bei niedrigerer Temperatur ( $800^{\circ}$ ), wo das Zusammensintern zu Brocken nicht eintritt, die Umsetzung ähnlich unvollständig wie bei  $900^{\circ}$  ist.

Wir haben zuvor den Stickstoff als rein, den Wasserstoff als annähernd rein bezeichnet. Der Stickstoff war aus Luft gewonnen, die durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit wurde. Von Wasserstoff war das Gas sicherlich frei, da es zur Vorsicht auch über glühendes Kupferoxyd geführt war. Gelegentlich haben wir  $\frac{1}{2}$  Liter des über glühendes Kupferoxyd und Kupfer geführten Gases durch 10 ccm gesättigten Barytwassers geführt und festgestellt, daß keine Trübung auftrat. Das Gas enthielt also auch keine Kohlensäure. Sein Gehalt an Argon kommt hier füglich nicht in Betracht. Unser Wasserstoff hingegen war nicht frei von

Stickstoff, da er aus Aluminium und (lufthaltiger) Natronlauge entwickelt war. Von Sauerstoff war er durch Überleiten über glühendes in einer Porzellanröhre erhitztes Platin befreit, aber den Stickstoff, den er in kleiner Menge aus der Entwicklungsflüssigkeit mitnahm, behielt er bei dieser Operation wie beim anschließenden Trocknen durch konzentrierte Schwefelsäure naturgemäß bei. Um die Größenordnung dieses Stickstoffgehaltes festzustellen, haben wir gelegentlich 257 ccm des Wasserstoffs nach der Methode von JÄGER verbrannt. Die Analyse ergab mit den erforderlichen Korrekturen<sup>1</sup> 0.8 ccm unverbrannten Gasrest d. i. Stickstoff, also 0.31 % dieser Verunreinigung.

Zur Feststellung des durch unseren Wasserstoff verwandelbaren Anteiles an Nitrid wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Die Ausgangssubstanz enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  12.1 Teile  $\text{CaH}_2$ . Wasserstoff wirkte 4 Stunden bei 520—570° C.; das Produkt enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  15.9 Teile  $\text{CaH}_2$ . Wasserstoff wirkte weiter 2 Stunden bei 720—770° C.; das Produkt enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  17.55 Teile  $\text{CaH}_2$ .

2. Das schwach calciumhaltige Nitrid mit dem die auf S. 361 mitgeteilten Beobachtungen im Wasserstoffstrom gemacht waren, und das danach noch 90 Minuten gegen 800° C. im Wasserstoffstrom gehalten worden war, enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  14.9 Teile Hydrür.<sup>2</sup>

3. Calciumnitrid aus Calciummetall bei 880° C. im Stickstoffstrom bereitet, enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  3.5 Teile Ca. Wasserstoff wirkte 3 Stunden bei 800—830° C., das Produkt enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  15.3 Teile  $\text{CaH}_2$ . Wasserstoff wirkte weiter 10 Stunden bei 820—770° C., das Produkt enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  14.2 Teile  $\text{CaH}_2$ . Wasserstoff wirkte weiter 6½ Stunden bei 885° C., das Produkt enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  13.9 Teile  $\text{CaH}_2$ . Wasserstoff wirkte weiter 6¼ Stunden bei 885—910° C. (1 Stunde in der Mitte des Versuchs bei 950° C.), das Produkt enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  13.95 Teile  $\text{CaH}_2$ .

4. Calciumnitrid wurde aus Metall und Stickstoff bei 870° bereitet und das Produkt eine Stunde auf 820° C. im Wasserstoffstrom erhitzt, es enthielt auf 100 Teile  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  14.5 Teile  $\text{CaH}_2$ .

---

<sup>1</sup> Jäger, *J. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorgung* 41 (1898), 764. In der Bürette verblieb 0.4 ccm  $\text{N}_2$ . Das Röhrchen enthielt vor der Verbrennung 1.62 ccm Luft (1.30 ccm  $\text{N}_2$ ) und 0.88 ccm  $\text{CuO}$ , nach der Verbrennung enthielt das Röhrchen 1.69 ccm  $\text{N}_2$ , woraus obiges Ergebnis folgt.

<sup>2</sup> Zur Bestätigung der früher mitgeteilten Angaben über das Verhalten des Hydrürs zu Stickstoff führen wir noch an, daß diese Masse 5 Stunden im Stickstoffstrome bei langsam von 830° bis 880° steigender Temperatur erhitzt wurde. Dabei war Ammoniakentwicklung mit Ausnahme der ersten Minuten, wo mit der Probe eingebrachte Feuchtigkeit zugegen war, nicht nachweisbar. Das gelbe Hydrür wurde vollständig braun.



Aus diesen Angaben entnimmt man, daß auf 15 Teile entstehendes Hydrür etwa 100 Teile unverändertes Nitrid zurückbleiben, anders ausgedrückt kann man sagen, daß auf 2 Mole unverändertes Calciumnitrid etwa ein Mol Calciumhydrür in dem Reaktionsprodukte kommt. Die Temperatur ändert das Verhältnis zwischen ca.  $550^{\circ}$  und  $950^{\circ}$  nicht erheblich. Diese partielle Umwandlung ist, wie der erste Versuch lehrt schon gegen  $550^{\circ}$  im Wasserstoffstrom, in einigen Stunden erreicht. Eine kleine Unsicherheit der analytischen Daten schreibt sich daher, daß sich die bei der Entnahme und Hantierung der Probe unvermeidlich zutretende kleine Menge von Luftfeuchtigkeit auf die beiden zersetzlichen Verbindungen in zufälliger Art verteilt.

Wir haben schon früher bemerkt, daß die Umwandlung des Calciumhydrürs in Nitrid nicht ganz quantitativ verläuft. Da nun die umgekehrte Verwandlung von Nitrid mit Wasserstoff, wie wir eben gesehen haben, ziemlich frühe zum Stehen kommt, so schiebt die abwechselnde Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff auf ein Calciumhydrürnitridgemenge die relativen Mengen beider Verbindungen nur um kleine Beträge hin und her. Das im ersten Versuche der soeben mitgeteilten Versuchsgruppe benutzte Ausgangsmaterial, welches auf 100 Teile Calciumnitrid 12.1 Teile Hydrür enthält, kann zur Erläuterung dieser Verhältnisse dienen. Denn es war durch mehrstündige Behandlung von Calciumhydrür im Stickstoffstrome zwischen  $900^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  C. gewonnen. Das Ergebnis stimmt überein mit dem eines anderen Versuches, bei welchem die analytische Untersuchung mit Stickstoff behandelten Calciumhydrürs zunächst auf 100 Teile Calciumnitrid 52.8 Teile Calciumhydrür ergab. Eine zweistündige Behandlung dieser Masse im Stickstoffstrom bei  $865^{\circ}$  C. lieferte dann ein Produkt, welches auf 100 Teile Nitrid 11.2 Teile Hydrür enthielt. In einem dritten Falle wurde aus Calciummetall mit Wasserstoff gewonnenes Hydrür 6 Stunden bei  $865\text{—}885^{\circ}$  C. im Stickstoffstrom erhalten und enthielt dann auf 100 Teile Nitrid 10.5 Teile Hydrür. Eine Fortsetzung der Behandlung mit Stickstoff während vier weiterer Stunden veränderte das Produkt soweit, daß auf 100 Teile Nitrid 8.4 Teile Hydrür entfielen. Als nunmehr dieses Produkt während 6 Stunden bei  $865^{\circ}$  mit Wasserstoff behandelt wurde, wuchs die Hydrürmenge wieder und die Analyse ergab auf 100 Teile Nitrid 17.3 Teile Hydrür.

Um die Grenze, bis zu der man mit Stickstoff das Hydrür in

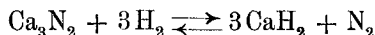
Nitrid verwandelt, weiter festzulegen, wurde noch ein Versuch gemacht, bei dem Calcium zuerst durch Wasserstoff bei niedriger Temperatur in Hydrür verwandelt, das Hydrür fein verrieben, dann 4 bis 5 Stunden bei 800° im Wasserstoff gehalten und danach 10 Stunden bei derselben Temperatur einem Stickstoffstrome ausgesetzt wurde. Schließlich wurde die ganze Masse im Wäagegläschen gewogen und in beschriebener Art analysiert.

Gewicht der Masse: 0.6718 g. Gefunden  $H_2$  (reduziert) 52.22 ccm. Gefunden  $NH_3$  6.875 ccm  $\frac{1}{1}$  n. Danach 0.04896 g  $CaH_2$  und 0.50876 g  $Ca_3N_2$ .

Aus den analytischen Zahlen ergibt sich, daß diese Masse 75.73 %  $Ca_3N_2$ , 7.28 %  $CaH_2$  und 16.99 %  $CaO$  enthielt. Auf 100 Teile Nitrid entfallen mithin 9.623 Teile  $CaH_2$  in Übereinstimmung mit den zuvor mitgeteilten anderen Analysen.

Diese Ergebnisse lehren, daß man durch abwechselndes Überleiten von reinem Stickstoff und von Stickstoffspuren enthaltenden Wasserstoff über ein Gemenge von Calciumnitrid und -Hydrür eine hin- und hergehende Veränderung der Zusammensetzung bewirkt. Auf 100 Teile Nitrid enthält die Masse nach Überleiten von Stickstoff rund 10 Teile Hydrür nach dem Überleiten von Wasserstoff rund 15 Teile Hydrür. Ihre Farbe ist im ersten Falle dunkelbraun, im zweiten Falle hellgelb.

An der Umkehrbarkeit der Reaktion



konnte danach höchstens noch insofern Zweifel bestehen, als das Auftreten von Wasserstoff bei der Wirkung des Stickstoffs auf Hydrür noch nicht bewiesen war. Man konnte etwa vermuten, daß bei dieser Veränderung nur Ammoniak aufträte. Bei der umgekehrten Einwirkung von Wasserstoff auf Nitrid kann über die Stickstoffentwicklung kein Zweifel sein, da Ammoniak bei der partiellen Umwandlung des Nitrids in Hydrür gar nicht nachweislich auftrat. Dieser letzte Zweifel liefs sich erledigen, wenn das Ammoniakausbringen aus Nitrid bei der Einwirkung des Wasserstoffs bestimmt und dabei festgestellt wurde, daß das entstehende Ammoniak geringer war als bei der Reaktion



in Ansehung der aus Nitrür entstehenden Hydrürmengen hätte erwartet werden müssen. War dem so, dann mußte Stickstoff frei

geworden sein, womit die Reaktionsgleichung sicher gestellt war. Nun konnte dieser Nachweis zugleich so eingerichtet werden, daß man dabei über die katalytische Wirksamkeit der Calciumverbindungen einen Anhalt gewann. Wurde nämlich Wasserstoff von bekanntem Stickstoffgehalte benutzt, das übergeleitete Volumen und das entstandene Ammoniak bestimmt, so liefs sich rechnen, ob die abziehenden Gase im Ammoniakgleichgewicht standen.

Wir führten dies in der Art aus, daß wir 1.5 g Calcium in den Ofen brachten, bei 500° in Nitrid verwandelten, darauf im Stickstoffstrom auf 800° erhitzen und nun in längeren Intervallen abwechselnd Stickstoff und Wasserstoff darüber leiteten. Aus den zuvor angegebenen quantitativen Bestimmungen konnten wir schliessen, daß dabei zunächst das Nitrid mit Wasserstoff teilweise in Hydrür überging, so daß die Masse auf 100 Teile Nitrid etwa 15 Teile Hydrür enthielt. Die Wirkung des Stickstoffes aber sollte danach das Verhältnis von Nitrid und Hydrür ungefähr so verschieben, daß 10 Teile Hydrür auf 100 Teile Nitrid entfielen. Danach berechnet sich, daß aus dem Nitrid durch Wasserstoff entsprechend der angewandten Menge von 1.5 g Calcium zunächst 0.236 g Hydrür entstanden. Das Überleiten des Stickstoffes mußte diese Menge auf ca. 0.1655 g Hydrür vermindern, das nachfolgende Überleiten des Wasserstoffs jene 0.2360 g Hydrür wieder herstellen und so fort. Die erste Einwirkung des Wasserstoffs sollte also 0.2360 g Hydrür aus Nitrid erzeugen, während bei jeder folgenden Wasserstoffbehandlung nur 0.0705 g Hydrür aus Nitrid zu erwarten waren. Nach der Gleichung (10) paart sich die Entstehung von 1 g Calciumhydrür aus Nitrid stöchiometrisch mit der Bildung von 356 ccm Ammoniak unter Normalbedingungen. Dementsprechend könnten in unserem Falle stöchiometrisch bei der ersten Einwirkung des Wasserstoffs 84 ccm, bei jeder folgenden 25.1 ccm Ammoniak entstehen.

Diese Zahlen sind nun insgesamt Maximalwerte. Sie setzen voraus, daß das angewendete Calcium vollständig rein war, daß sich ein völlig kalkfreies hundertprozentiges Nitrid bei der ersten Behandlung mit Stickstoff daraus bildete und daß nichts von dem Calcium dadurch verloren ging, daß es mit der Substanz des Porzellanschiffchens reagierte oder durch Sublimation in den kälteren Teil der Porzellanröhre gelangte. Die Wahl der Temperatur von 800° hatte nun in der Tat den Effekt, jede merkliche Sublimation in dem kälteren Rohrteil zu vermeiden, aber das Schiffchen und der

Rohrteil, in dem es erhitzt wird, erwiesen sich am Schlusse solcher Versuche stets dunkel bis schwarz gefärbt und verraten damit, daß ein wenig Calcium durch Einwirkung auf das Porzellan verbraucht wird. Dieser Angriff affiziert übrigens nur die Glasur des Porzellans. Da ferner das Calcium bei diesem Versuch trocken in Luft (nicht unter Ligroin) abgewogen wurde, so war es naturgemäß nicht frei von Kalkspuren, als es in den Ofen kam. Aus diesen Gründen durften wir nicht erwarten, mehr als ca. 90 % des berechneten Ammoniakvolumen zu erhalten, auch wenn die Umsetzung in stöchiometrischen Mengen nach der Gleichung (12) verlaufen wäre. Wir setzen deshalb für die stöchiometrisch mögliche Ammoniakausbeute 10 % kleinere Zahlen, nämlich 75.6 ccm  $\text{NH}_3$  als Ergebnis der ersten 22.6 ccm  $\text{NH}_3$  (0°, 760 mm) als Ergebnis der folgenden Wasserstoffbehandlungen. Die beobachtete Ammoniak-erzeugung betrug, wie aus der kleinen angefügten Tabelle (s. Tab. unten) hervorgeht, in den drei Perioden, in denen Wasserstoff wirkte 1.12, 0.112, 0.157 ccm  $\text{NH}_3$  (0°, 760) also jeweils rund 1 % von dem stöchiometrisch möglichen Ergebnis. Damit war der erste Teil der Aufgabe erledigt, indem kein Zweifel mehr blieb, daß bei der Wasserstoffwirkung auf das Nitrid reichlich Stickstoff auftritt, womit die Gleichung (13) als völlig umkehrbar erwiesen war.

Nr.	Übergeleitet Liter (unred)	Gasart	Während Stunden	Die Vorlage enthält Säure ccm n/50	Zur Rück- messung war nötig ccm n/50 Alkali	Folgt. waren gebildet ccm $\text{NH}_3$ (0°, 760 mm)	Ammoniak entstanden während der $\text{H}_2$ -Wirkung ccm, 0°, 760 mm
1	0.670	$\text{N}_2$	1	1	1	0.000	1.120
2	0.880	$\text{H}_2$	2	2	1	0.448	
3	2.565	$\text{H}_2$	2	2	0.65	0.605	
4	1.060	$\text{H}_2$	2	2	1.85	0.067	

(Der Ofen erkaltete, indem er unter Wasserstoffdruck stehen blieb, und wurde am nächsten Morgen zunächst im Wasserstoffstrom auf 800° wieder erwärmt, dann:)

5	0.750	N <sub>2</sub>	1	1	0.925	0.034	0.112
6	0.240	N <sub>2</sub>	2	1	0.95	0.022	
7	2.465	N <sub>2</sub>	2	1	0.925	0.034	
8	0.785	H <sub>2</sub>	2	2	1.90	0.045	
9	0.990	H <sub>2</sub>	1	2	1.85	0.067	0.157
10	2.100	N <sub>2</sub>	2	1	1.00	0.000	
11	0.675	N <sub>2</sub>	1	1	0.95	0.090	
12	2.420	H <sub>2</sub>	2	2	1.80		
13	2.260	H <sub>2</sub>	2	2	1.85		

Was den zweiten Teil der Aufgabe anlangt, so berechnet sich aus den angegebenen Daten für die Temperatur von  $800^{\circ}\text{C}$ . bei 1 Atm.-Druck die Konstante

$$\frac{(p_{\text{H}_2})^{3/2} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p^{\text{HN}_3}} = 658.73.$$

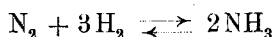
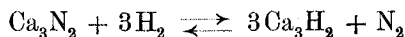
Nun war der von uns verwendete Wasserstoff nach früher angegebener Analyse ein Gemenge von 99.69 %  $\text{H}_2$  und 0.31 %  $\text{N}_2$ . Die durchschnittliche Zusammensetzung des abziehenden Gases, welches den Katalysator passiert hat, läßt sich leicht berechnen, wenn man annimmt, daß sich in jeder Periode der Wasserstoffeinwirkung der aus der partiellen Umwandlung der Nitrids entstehende Stickstoff dem Gase gleichmäßig beimengt, während der für die partielle Hydrürbildung erforderliche Wasserstoff ihm gleichmäßig entzogen wird. Man findet dann die in der folgenden kleinen Tabelle vereinigten Werte.

Wasserstoff- periode	Abziehendes Gas		Gleichgewichtsgehalt an $\text{NH}_3$ berechnet in ccm ( $0^{\circ}$ , 760 mm) pro Liter		Gefundenes $\text{NH}_3$ ccm $0^{\circ}$ , 760 mm insgesamt
	% $\text{H}_2$	% $\text{N}_2$	insgesamt		
1	98.8	1.2	0.16	0.67	1.12
2	99	1	0.15	0.25	0.112
3	99.5	0.5	0.1	0.43	0.157

Die für die Versuchstemperatur und die Zusammensetzung des Gasmisches berechneten Gleichgewichtswerte an Ammoniak sind in der Tabelle neben die gefundenen Werte gestellt. Die Größenordnung stimmt überein. Die Rechnung ist sehr roh, da die aus der Tabelle (Seite 368) hervorgehenden starken Unterschiede in der Einwirkung des Wasserstoffs innerhalb der einzelnen Perioden vernachlässigt sind. Namentlich bei der ersten Periode geht dies aus der Tabelle S. 368 (Nummer 2, 3, 4) deutlich hervor. Bei Berücksichtigung dessen wird die Übereinstimmung namentlich für die erste Versuchsperiode besser. Aber man darf aus diesen Zahlen nicht zu viel herausholen wollen. Die Ammoniakmengen sind wie die Zahlen der Tabelle S. 368, lehren dazu zu klein und die Titrationsen nicht genau genug. Die Unsicherheit geht namentlich daraus hervor, daß in Nummer 5, 6, 7 nach der Tabelle Stickstoff in erkennbarem Maße Ammoniak zu liefern scheint, während in Wahrheit jedenfalls eine Versuchsstörung vorliegt. Wir haben dafür außer

dem Ergebnis von 1, 10 und 11 noch qualitative Versuche als Beleg anzuführen. Wir haben nämlich nach dem neunten, zehnten und dreizehnten Versuch, ehe wir die Vorlage wieder mit Wasser beschickten, die aus dem Rohre austretenden Gase jeweils über Streifen feuchten neutralen Lakmuspapieres gehen lassen, wobei im ersten und dritten Falle das Papier auf mehrere Millimeter blau wurde, während es im zweiten Falle, wo Stickstoff und nicht Wasserstoff hindurchging, keine Spur einer Blauung erkennen liefs, obwohl wir mehrere Minuten länger warteten.

Man kann danach aus dem letzten Versuch nicht mehr schliessen, als dafs mit Hilfe des Calciumnitridhydrürs eine katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei 800° wahrscheinlich ziemlich leicht bis zum Gleichgewicht zu treiben ist. Die Zusammensetzung der Gasmasse zu bestimmen, bei der diese Masse chemisch unverändert bleibt, ist aber jedenfalls recht schwierig und bildet keine verlockende Aufgabe, denn der hohen Temperatur wegen wird man eine erhebliche Ammoniakbildung doch nicht erhalten. Geht man aber mit der Temperatur herunter, so hört, wie die Beobachtungen Seite 361 lehren, die Ammoniakbildung auf, ehe man in ein Gebiet kommt, in dem das Ammoniakgleichgewicht günstig für die Ammoniaksynthese liegt. Wir können zusammenfassend sagen, dafs die Benutzung von Calciumhydrür und -nitrid die Ammoniaksynthese aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff durch die Verknüpfung der Reaktionen



etwas erleichtert, da die Reaktionen über die Zwischenkörper hinweg etwas rascher verlaufen. Die Erleichterung ist aber unbedeutend, da die Zwischenreaktionen nicht rasch genug erfolgen.

#### b) Versuche mit Mangan.

Wir haben danach noch Versuche mit Mangan gemacht, bei dem man in ein etwas tieferes und darum günstigeres Temperaturgebiet hinabkommt. Ist beim Calcium, wie unsere Versuche über alternierende Wirkung von Stickstoff und Wasserstoff schliessen lassen, die Verwandtschaft zum Wasserstoff kleiner als zum Stickstoff, so ist sie beim Mangan, entsprechend PRELINGERS Befunden,

für die Bildung eines stabilen Hydrürs gänzlich unzureichend. Man hat also Manganmetall und Manganstickstoff als Zwischenstoffe. Dafür besteht hier eine Komplikation, indem nach PRELINGER<sup>1</sup> zwei Nitride, nämlich das Nitrür  $Mn_5N_2$  und das Nitrid  $Mn_3N_2$  existieren, von denen jenes bei der Wirkung von Stickstoff auf Metall, dieses bei der von Ammoniakgas auf Metall entstehen soll. Wir haben das fein verteilte Metall nach PRELINGERS Angaben leicht zunächst als Amalgam elektrolytisch gewinnen und dann aus dem Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers isolieren können. Statt des Metalls erhält man direkt die Stickstoffverbindung, wenn man das Abdestillieren des Quecksilbers im Stickstoffstrome vornimmt. Die hohe Verbindungswärme von Metall und Stickstoff bewirkt, daß die Masse bei der Nitrürbildung erglüht, wie schon PRELINGER bemerkte. Die Operation läßt sich bequem in einem Glasrohre ausführen, in welches man das Amalgam in einem Porzellanschiffchen einführt. Das Stickstoffmangan ist nach dem Abkühlen bedeutend bequemer zu hantieren als das Calciumnitrid, da es durch Luftfeuchtigkeit schwerer zersetzt wird. Wir haben es nach der Darstellung in ein schwerschmelzbares Glasrohr von U-förmiger Gestalt gebracht, welches in einem Bleibad erhitzt wurde. Die Temperatur des Bleibades wurde thermoelektrisch gemessen. Das Stickstoffmetall füllte den Querschnitt des U-Rohres so gut wie ganz aus, so daß die Berührung mit den durchgeleiteten Gasen eine sehr innige war. Zur Analyse konnten Proben aus dem erkalteten Rohre leicht herausgeschüttet werden. Wie beim Calcium haben wir zunächst die Temperatur gesucht, bei der sich das Stickstoffmetall mit Wasserstoff unter Ammoniakbildung umsetzt. Obgleich wir von den Versuchen mit Calcium her mit Feuchtigkeitsstörungen genau vertraut waren, bedurfte es doch wieder einer Anzahl Versuche, um Täuschungen durch einen Wassergehalt des Gases zu vermeiden. Wir fanden dann mit Wasserstoff, der diesmal nicht nur über Schwefelsäure, sondern auch über Phosphorpentoxyd gestrichen war,<sup>2</sup> deutliche Ammoniakbildung aus dem Nitrür von 530° C. aufwärts. Entsprechend der tieferen Temperatur ist die Lage des Ammoniakgleichgewichtes günstiger und die Ammoniakbildung reichlicher. Die entstehenden Mengen ließen sich mit n./10 Säure titrimetrisch

<sup>1</sup> PRELINGER, *Monatsh. f. Chemie* 15 (1894), 395.

<sup>2</sup> Den höchsten Grad der Trockenheit besaß er indessen jedenfalls nicht, da die Phosphorpentoxydschicht nur 25 cm lang war und das Gas deshalb nicht sehr lange in Berührung mit dem Phosphorpentoxyd blieb.

feststellen. 9.542 Liter (unred., 1 Mol. ca. 24 Liter) Wasserstoff lieferten zwischen  $530^{\circ}$  und  $560^{\circ}$  C. beispielsweise 1.87 mg Ammoniak. Das verwendete Wasserstoffgas war genau wie im vorigen Abschnitt beschrieben bereitet worden.

Daran anschließend haben wir einen größeren Versuch ausgeführt, um ähnlich wie beim Calcium die Umkehrbarkeit der Reaktion festzustellen, welche Metall und Stickstoff einerseits, Nitrür und Wasserstoff andererseits geben. Der ganze Versuch wurde bei  $554^{\circ} \pm 5^{\circ}$  C. durchgeführt.  $1\frac{1}{2}$  g Mangannitrür, bereitet durch Abdestillieren des Quecksilbers aus Manganamalgam im Stickstoffstromen wurden in das U-förmige Reaktionsgefäß gebracht. Das Nitrür war gleichmäßig grau gefärbt. Es wurde in derselben Weise und mit demselben Apparate analysiert wie die Calciumverbindungen. Da die Zersetzung hier viel weniger stürmisch ist, so konnten wir bei der Analyse das verschiebbare Gläschen mit dem eingebrachten gewogenen Mangannitrür direkt in der verdünnten Schwefelsäure untertauchen. In dieser Art sind wir bei allen Analysen verfahren, nur bei der zweiten und siebenten haben wir unmittelbar vor dem Verschließen des Apparates einige Tropfen Wasser in das Tiegelchen gegeben und es erst nach halbtägigem Stehen in die verdünnte Schwefelsäure untergetaucht. Dies Vorgehen erwies sich als minder empfehlenswert, weil beim Untertauchen sich keine vollständige klare Lösung mehr bildet. Der Versuch ergab:

Analytische Bestimmung vor dem Versuch:

1. 0.2044 g lieferten 11.4 ccm n./10  $\text{NH}_3$  und 32.16 ccm  $\text{H}_2$  ( $0^{\circ}$  760 mm).

2. 0.2050 g lieferten 11.8 ccm n./10  $\text{NH}_3$  und 33.33 ccm  $\text{H}_2$  ( $0^{\circ}$  760 mm).

3.15 Liter  $\text{H}_2$  (unreduziert) gingen in 210 Minuten durch die Masse und lieferten 1.3 ccm n./10  $\text{NH}_3$ .

Weitere 16.94 Liter  $\text{H}_2$  (unreduziert) gingen in 540 Minuten durch die Masse und lieferten 2.0 ccm n./10  $\text{NH}_3$ .

Weitere 17.06 Liter  $\text{H}_2$  (unreduziert) gingen in 400 Minuten durch die Masse und lieferten 2.1 ccm n./10  $\text{NH}_3$ .

Analytische Bestimmung ergab danach:

3. 0.2698 g lieferten 12.6 ccm n./10  $\text{NH}_3$  und 51.92 ccm  $\text{H}_2$  ( $0^{\circ}$  760 mm). Stickstoff ging 16 Stunden lang über die Masse.

Analytische Bestimmung ergab danach:

4. 0.1938 g lieferten 11.5 ccm n./10  $\text{NH}_3$  und 18.42 ccm  $\text{H}_2$  ( $0^{\circ}$  760 mm). Die Masse wurde jetzt mit Quecksilber versetzt und



das Quecksilber im Stickstoffstrome abdestilliert, worauf der Stickstoffstrom bei 550° noch mehrere Stunden weiter hindurchging (im ganzen neunstündige Erhitzung).

Analytische Bestimmung ergab danach:

5. 0.1740 g lieferten 12.0 ccm n./10 NH<sub>3</sub> und 18.92 ccm H<sub>2</sub> (0° 760 mm). Die Behandlung mit Quecksilber und Stickstoff wurde wiederholt, nachdem die Masse in einen anderen Apparat überführt war.

Analytische Bestimmung ergab danach:

6. 0.1984 g lieferten 12.5 ccm n./10 NH<sub>3</sub> und 19.35 ccm H<sub>2</sub> (0° 760 mm).

Nach PRELINGER wären die Analysen auf Mangannitrür Mn<sub>5</sub>N<sub>2</sub> zu berechnen. Wir ziehen es aber vor, das Ammoniak auf Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und den Wasserstoff auf Manganmetall zu berechnen. Die Angabe, daß elementarer Stickstoff Mangan nur in Mangannitrür verwandelt, erscheint uns trotz der gut stimmenden Analysen PRELINGERS nicht haltbar. PRELINGER hat allein das aus seinen Reaktionsprodukten erhältliche Ammoniak bestimmt und aus dem so gefundenen Stickstoffwert geschlossen, daß Mangannitrür Mn<sub>5</sub>N<sub>2</sub> vorlag. Er hat dabei vorausgesetzt, daß seine Massen gar kein Manganoxydul enthielten. Ob dies in den Massen in der Tat nicht enthalten war, geht aus PRELINGERS Bestimmungen nicht hervor, da er die Wasserstoffentwicklung beim Lösen nicht bestimmt hat. Die Verbindung Mn<sub>5</sub>N<sub>2</sub> muß bei der Einwirkung von Säuren gleiche Volumina Ammoniak und Wasserstoff ergeben. Unsere Analysen liefern hingegen:

Nr.	ccm NH <sub>3</sub> (0°, 760 mm)	ccm H <sub>2</sub> (0° 760 mm)	Verhältnis H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>
1	25.16	32.16	1.28
2	26.46	33.33	1.26
4	25.78	18.42	0.71
5	26.90	18.92	0.70
6	28.02	19.35	0.69

Das Ergebnis der beiden ersten Analysen kann man leicht und im Einklang mit PRELINGER dahin verstehen, daß ein Gemenge von Metall und Nitrür (Mn<sub>5</sub>N<sub>2</sub>) vorliegt. Die drei letzten aber müßte man so deuten, daß ein Gemenge von Nitrür und Nitrid (Mn<sub>5</sub>N<sub>2</sub> und Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) vorliegt, wenn man nicht etwa vorzieht, andere Verbindungsformen des Stickstoffs mit dem Mangan hinein zu interpretieren oder Gemenge von Manganmetall und Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> anzunehmen. Nach

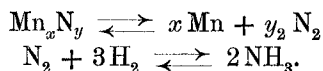
PRELINGERS Angaben aber sollte keine  $Mn_3N_2$  unter unseren Versuchsbedingungen sich bilden. Wir haben die Behandlung mit Quecksilber und daran anschließend die Analysen 5 und 6 ausgeführt, weil wir erwarteten, daß durch die Einwirkung des Quecksilbers etwa noch unverändert beigemengtes Metall in Amalgam übergeführt und danach in jenem fein verteilten, besonders reaktionsfähigen Zustand bei dem Abdestillieren des Quecksilbers zurückbleiben würde, in welchem es mit dem Stickstoff besonders leicht reagiert. Wie man aus den Zahlen sieht, war das erfolglos, da das Verhältnis  $H_2/NH_3$  dadurch nicht kleiner wurde. Wir haben auch eine Probe des Ausgangsmaterials, dessen Zusammensetzung aus den Analysen 1 und 2 hervorgeht mit Quecksilber im Stickstoffstrom unter Schütteln erwärmt, um Manganmetall zu extrahieren. Es liefs sich aber kein Metall herausziehen, denn die vom Quecksilber mechanisch befreite Masse ergab folgende Werte bei der Analyse:

7. 0.2634 g ergaben 14.9 ccm n/10  $NH_3$  und 40.77 ccm  $H_2$  (0° 760 mm). Das Ammoniak macht also 33.40 ccm aus und  $H_2/NH_3$  erreicht mit 1.22 fast genau den bei der Analyse 1 und 2 gefundenen Wert. Die Existenz des Nitrids  $Mn_3N_2$  kann nach PRELINGERS Angaben nicht bezweifelt werden. Ob aber die stickstoffärmeren Produkte, die man durch die Einwirkung elementaren Stickstoffs auf Manganmetall erhält, wirklich das Nitrür  $Mn_3N_2$  darstellen, halten wir nicht für ausgemacht. Berechnet auf  $Mn_3N_2$  und Mn stellen sich unsere Analysen wie folgt dar:

Nr.	% $Mn_3N_2$	% Mn	% Rest (MnO)
1	53.76	38.6	7.64
2	55.14	39.9	4.96
7	54.6	38.0	7.40
Wasserstoffbehandlung			
3	45.0	47.2	7.8
Stickstoffbehandlung			
4	57.4	23.6	19.0
5	66.5	26.7	6.8
6	60.8	23.9	15.3

Mit voller Deutlichkeit geht aus den Zahlen hervor, daß die durch elementaren Stickstoff bereitete Stickstoffmanganverbindung durch Wasserstoff eine Reduktion erfährt, welche durch erneute Stickstoffeinwirkung rückgängig gemacht wird. Die Zerlegung ver-

läuft unter Stickstoffentwicklung, denn wenn etwa nur Ammoniak beim Überleiten von Wasserstoff aufträte, so hätten nicht 9.18 mg (5.4 ccm n./10 NH<sub>3</sub>) NH<sub>3</sub>, wie angegeben, gefunden werden müssen, sondern entsprechend den angewandten Mengen des Stickstoffmetalls (1.5 g mit 54 $\frac{1}{2}$ % Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> entsprechend 0.817 g des Nitrids) und der analytisch gefundenen Veränderung mindestens 25 mg. Die Ammoniakausbeute läßt sich in diesem Falle genau so mit Gleichgewichtsverhältnissen vergleichen wie im Falle der Calciumverbindungen. Wieder können wir näherungsweise die Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks in den abziehenden Gasen berechnen, indem wir zunächst die Konstante für 554° C. (827 abs.) nach den Formeln des ersten Abschnittes finden. Sie beträgt 77.7. Die Partialdrucke der abziehenden Gase können hier annähernd gesetzt werden, 0.996 Atm. H<sub>2</sub> und 0.004 Atm. N<sub>2</sub>. Die Anwendung der früheren Rechnung ergibt dann, daß die abziehenden Gase im Gleichgewicht 0.08% NH<sub>3</sub> dem Volumen nach enthalten sollten. Sie enthalten nach den angegebenen Daten 0.037% NH<sub>3</sub>. Die Reaktion des Stickstoffmetalls mit Wasserstoff kann hier als eine einfache Dissoziation betrachtet werden, die sich mit der Ammoniakbildung aus den Elementen kombiniert:



Das Studium der Dissoziationskonstante dieser umkehrbaren Reaktion zwischen Stickstoff und Metall erscheint möglich und theoretisch nicht unlohnend. Wir haben einigebezügliche Versuche unternommen, dabei aber gefunden, daß diese Materie eine eigene, genauere Untersuchung verlangt. Es scheint uns sicher, daß man mit dem Mangan die Ammoniakbildung aus den Elementen bei weitem besser katalysieren kann als mit den Calciumverbindungen. Wenn der Dissoziationsdruck des Manganstickstoffs als Temperaturfunktion bekannt sein wird, läßt sich die Arbeit auch so einrichten, daß der Katalysator keine bleibende Veränderung beim Überleiten eines passenden Gemenges von Stickstoff und Wasserstoff erfährt. Praktische synthetische Erfolge sind indessen dabei nicht vorauszu-  
sehen. Die Temperatur, bei der man arbeiten muß, liegt noch immer zu hoch und die Bildung und der Zerfall des Stickstoffmetalls gehen noch immer zu langsam. Man muß ein Element finden, dessen Nitrid und Hydrür schon bei ca. 300° C. erhebliche Dissoziationsdrucke und Dissoziationsgeschwindigkeit besitzen, wenn man auf dem von uns geprüften Wege praktische Erfolge haben will.

## Anhang.

### Qualitative Versuche mit glühenden Drähten.

Nachdem wir (Abschnitt I) den Nachweis geführt hatten, daß fein verteiltes Nickel und Eisen gegen  $1000^{\circ}$  C. eine wenn auch kleine, so doch sichere Ammoniakbildung katalytisch bewirken, haben wir uns die Frage vorgelegt, ob man nicht zur Demonstration dieser Wirkung einfach Eisendrähte verwenden kann. Durch die Güte des Leiters der Nernstlampenfabrik der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft Dr. BERLINER, dem wir auch hier herzlichen Dank sagen, gelangten wir in den Besitz von Vorschaltwiderständen für Nernstlampen, welche Glashohlkörper darstellten, in welchen sich zwei sehr feine Eisenspiralen aufgehängt befanden. Wir erhitzen diese hintereinandergeschalteten Spiralen durch einen elektrischen Strom von 0.3 Ampère (der rund 70 Volt Spannung forderte) auf eine Temperatur, die wir mit dem Auge auf 1000 bis  $1100^{\circ}$  C. schätzten, und leiteten ein Gasgemisch hindurch, welches 75 % Volumprozent  $H_2$  neben 25 %  $N_2$  enthielt. Das aus der Eisenlampe austretende Gas passierte eine VOLLHARDSche Flasche und wurde durch eine FUESSsche Zirkulationspumpe aufgenommen, die es durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche in die Lampe zurückdrückte. Die auf diese Art durch die Lampe hindurchgehende Gasmenge betrug stündlich rund  $3\frac{1}{2}$  Liter. Man erhält mit dieser Versuchsanordnung deutliche Mengen von Ammoniak, die man durch titrimetrische Bestimmung der Säureabnahme in der VOLLHARDSchen Flasche mit n./50 Alkalilauge nach wenigen Stunden sicher bestimmen kann. Wir haben eine Reihe solcher Versuche ausgeführt, wobei wir in manchen Fällen andere selbst gebaute Lampen mit stärkeren Eisendrähten benutzten; unsere eigenen Lampen waren Gefäße aus Natronglas, in denen sich Eisenspänen mit eingedichteten Zuleitungen befanden, während die von uns als „Ammoniaklampen“ benutzten Vorschaltapparate der Nernstlampe aus Bleiglas gefertigt waren. Wir fanden die Ammoniakausbeute z. B. gleich 0.03—0.05—0.07—0.04—0.075 pro Mille der Menge, welche wir hätten erhalten müssen, wenn das gesamte, durch die Lampe hindurchgehende Gas sich quantitativ zu Ammoniak vereinigt hätte. Man kommt also auch mit dieser recht anschaulichen Vorrichtung dem Gleichgewichte ziemlich nahe.<sup>1</sup> Wenn man die

<sup>1</sup> Bei dem letzt angeführten Beispiel, welches 0.075 pro Mille Ausbeute lieferte, war die Trockenflasche ausgeschaltet, so daß das Gas im feuchten

Zirkulationsvorrichtung weglässt, die die Anordnung kompliziert und das durch Zerlegung von Ammoniak leicht erzeugbare Stickstoffwasserstoffgemenge durch die Lampe ins Freie treten läßt, so kann man die Ammoniakbildung aus den Elementen durch Streifen feuchten, roten Lakmuspapieres an der Austrittsöffnung immer wieder demonstrieren. Bequemerweise bewirkt man die Zerlegung des aus Ausgangsmaterial dienenden Ammoniaks durch eine ähnliche Lampe, in die man trockenes Ammoniakgas aus einer Bombe treten läßt, das danach durch verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure (zur Wegnahme des unzerstörten Ammoniaks) in die zweite Lampe geführt wird.

### Zusammenfassung.

1. Die in der vorläufigen Mitteilung von uns beschriebene Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes bei 1020° C. wurde genauer dargestellt. Im Anschluß daran wurde die Berechnung der freien Bildungsenergie des Ammoniaks versucht, die für den Ammoniakgehalt einer im Gleichgewicht befindlichen Stickstoff-, Wasserstoff- und Ammoniakmischung bei einer Atmosphäre Druck die folgenden Werte lieferten:

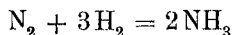
° C.	27°	327°	627°	927°	1020°
% NH <sub>3</sub>	98.51	8.72	0.21	0.024	0.012

Diese Zahlen beanspruchen indessen keine große Genauigkeit.

2. Es wurde gezeigt, daß die umkehrbare Reaktion



sich bei Rotglut leicht verwirklicht und mit der Reaktion



verknüpft. In Übereinstimmung mit der Theorie tritt bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumnitrid Ammoniak in nachweisbaren Mengen auf, bei der Einwirkung von Stickstoff auf Calciumhydrid aber nicht. Das Temperaturgebiet, in welchem die Calciumverbindungen als Zwischenkörper bei der Ammoniaksynthese aus den Elementen benutzt werden können, liegt zu hoch, als daß erhebliche Ausbeuten an Ammoniak mit ihrer Hilfe erreichbar wären.

---

Zustände zirkulierte. In allen übrigen Fällen wurde das schwefelsäuretrockene Gas der Lampe zugeführt.

3. Mangan läßt sich durch abwechselnde Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoff in seine Stickstoffverbindung verwandeln und aus dieser wieder reduzieren. Die Dissoziation des Stickstoffmangans verknüpft sich mit der umkehrbaren Bildung von Ammoniak aus den Elementen in der Art, daß die Verwendung des Mangans als Katalysator bei den Ammoniaksynthesen aus den Elementen denkbar ist. Das Temperaturgebiet erscheint aber auch hier, obwohl es günstiger als bei den Calciumverbindungen liegt, zu hoch und die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daß praktisch erhebliche Resultate zu erreichen wären.

4. Anhangsweise wurden Versuche zur Demonstration der Ammoniakbildung aus den Elementen beschrieben.

*Karlsruhe, Technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1905.

---