

7219

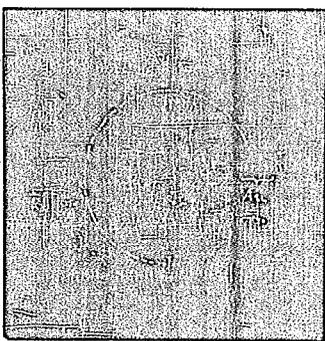


Abb.1. Röntgenogramm des Teilstückes eines Sphärolithen in Igamid A. Abstand: 2 cm.

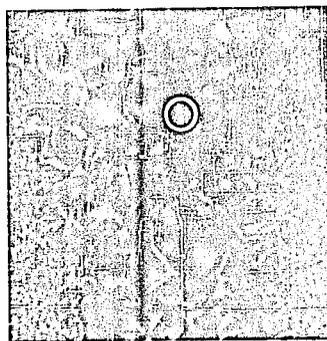


Abb.2. Dünnschnitt von sphärolithreicher Stelle in Igamid A. Vergr.100x, polar.Licht.

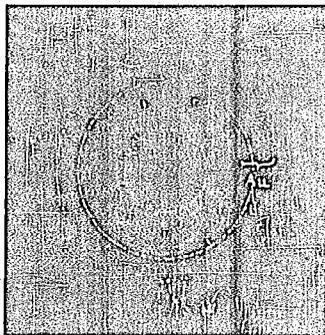


Abb.3. Röntgenogramm einer sphärolithfreien Stelle in Igamid A. Abstand: 2 cm.

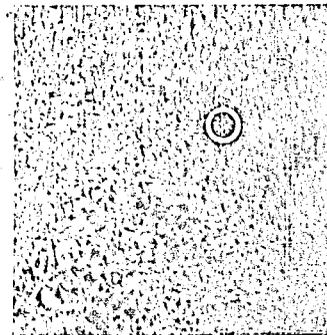


Abb.4. Dünnschnitt einer sphärolithfreien Stelle in Igamid A. Vergr. 100x, polar.Licht.

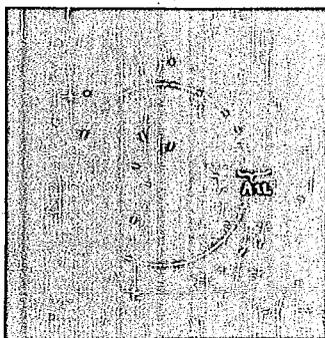


Abb.5. Röntgenogramm des Teilstückes eines Sphärolithen in Igamid B. Abstand: 2 cm.

7220

7220

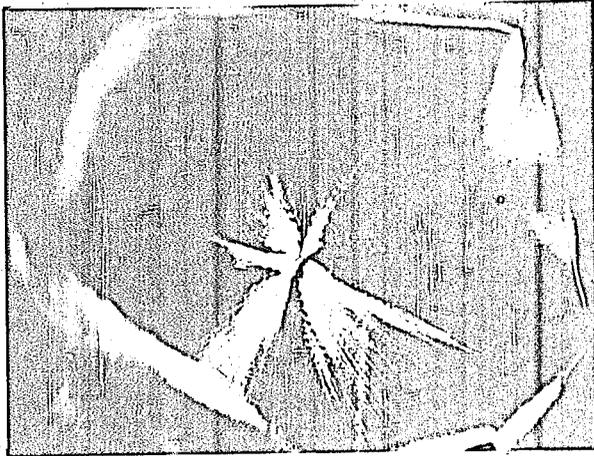


Abb.6. Dünnschnitt eines Sphärolithen in
Igamid A.
Vergrößerung: 360x,
polarisiertes Licht.

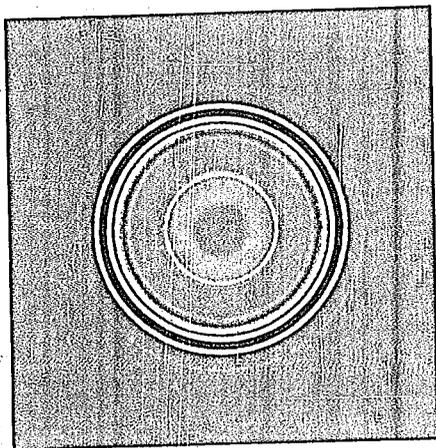


Abb.7. Röntgenogramm von A-H-
Salz.
Abstand: 5 cm.

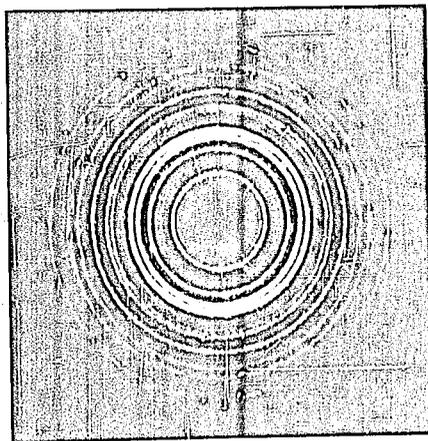


Abb.8. Röntgenogramm von
 ϵ -Caprolactam.
Abstand: 5 cm.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1.7.19
21.6.1943

7221

Dr. Krebs.

Herrn Dr. Peters

z. Verbleib

Röntgenographische Untersuchungen zur Aufklärung
der Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe.

570
LA-7357

Stoll 3/1357

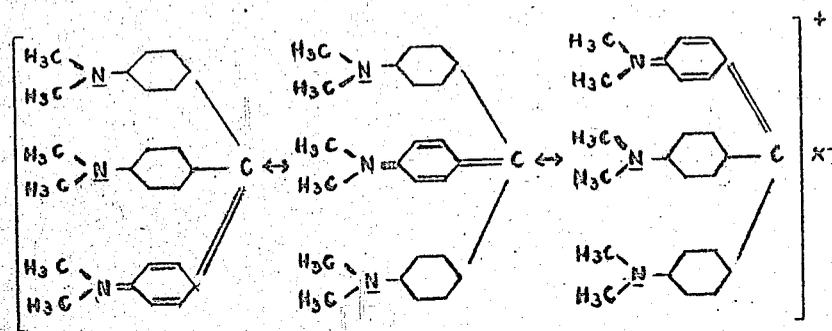
Röntgenographische Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe.

Gez. G. Wietzel

Übersicht

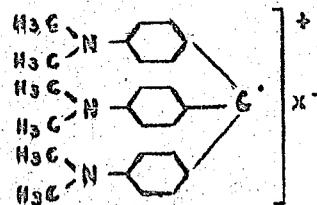
Im Rahmen der Arbeiten über die röntgenographische Fourieranalyse von Kristallen erschien es von besonderem Interesse, valenztheoretische Probleme der organischen Chemie zu untersuchen.

Noch heute sind die Valenzverhältnisse bei Farbstoffen und insbesondere Farbsalzen sehr umstritten. So soll nach B.Eistert¹⁾ ein mesomerer Zustand zwischen den 3 Formeln



1) B.Eistert, Tautomerie u. Mesomerie, Ferd. Enke, Stuttgart 1938.

die Eigenschaften des Kristallvioletts am besten erklären, während er der Carbeniumsalzstruktur nach R. Wizinger²⁾



eine geringere Bedeutung zuordnet.

So sind die Ansichten geteilt und es war bisher nicht möglich, eindeutige experimentelle Entscheidungen zu treffen.

Nach der Pauling'schen Regel müssen sich im kristallisierten Zustande die elektrostatischen Ladungen in der Zelle nach Möglichkeit überall kompensieren. Falls die Formulierung nach B. Eistert richtig ist, müßte sich also das Anion in der Nähe der Aminogruppen aufhalten, während bei der Formulierung als Carbeniumsalz nach R. Wizinger das negative Ion sich in der Umgebung des positiv geladenen neutralen Kohlenstoffatoms befinden müßte.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurden Salze des Parafuchsins und Kristallvioletts in den Bereich der Untersuchungen gezogen.

Außer diesem Problemkreis erschien es wünschenswert, nach der Methode der röntgenographischen Fourieranalyse den Ursachen für die unterschiedliche Bindungsfestigkeit des Wasserstoffs am Kohlenstoff nachzugehen. Als Modellsubstanz sollte der rhombisch kristallisierende Methantrikarbonsäureester dienen. Seine Gitterstruktur ließ sich aber nicht aufklären.

²⁾ R. Wizinger, Org. Farbstoffe, Ferd. Dümlers, Berlin u. Bonn 1933.

Parafuchsin

Zur Klärung der valenztheoretischen Probleme bei Farbsalzen war es zunächst notwendig, zur Kristallstrukturanalyse geeignete Salze zu fassen. Es wurden Salze des Parafuchsin und Kristallviolett untersucht, da infolge der hohen Eigensymmetrie des einzelnen Moleküls auch ein einfacher Gitteraufbau der kristallisierten Substanzen zu erwarten war.

Salze des Parafuchsin kristallisieren meist monoklin, z.Tl. pseudohexagonal. Vom Chlorid und Bromat aber konnten durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol hexagonale isomorphe Kristalle erhalten werden, die an der Luft leicht verwittern. Es wurde zunächst von einer Strukturanalyse Abstand genommen, da damals kein analysenreines Produkt zur Verfügung stand. Inzwischen hat aber Höchst auf unsere Bitten hin eigens ein analysenreines Salz hergestellt, sodaß die Bestimmung der Struktur nun leicht durchzuführen wäre.

Die kristallographischen Daten des unreinen Chlorids sind kurz folgende:

Vorhandene Formen $\{10\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ $\{0001\}$ $\{000\bar{1}\}$

Elementarzelle hexagonal mit

$$a = 14,1_3 \text{ und } c = 24,2_0 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 1,71_2 \text{ röntgenographisch}$$

$$\frac{c}{a} = 1,70_7 \text{ goniometrisch}$$

Raumgruppe C_{6v}^4 oder D_{6h}^4

Zahl z der Moleküle pro Elementarzelle $z = 6$.

Kristallviolett

Vom Kristallviolett wurde das Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat, Perchlorat und das Doppelsalz des Chlorids mit Sublimat untersucht. Aus Alkohol, Pyridin oder wäßrigem Pyridin kristallisieren alle diese Salze monoklin. Sie zeigen sehr häufig Zwillingsbildung. Die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle ist groß, sodaß eine Strukturaufklärung schwierig erscheint.

Durch Umkristallisieren des Chlorids, Bromids, Jodids oder Nitrats aus Wasser erhält man die bekannten hexagonalen Kristalle, die noch 9 Moleküle Wasser enthalten. In trockener Luft verlieren sie dieses Wasser teilweise und verwittern unter Beibehaltung der äußeren Kristallform. In einer feuchten Atmosphäre dagegen sind sie beständig. In ihren kristallographischen Daten stimmen sie weitgehend überein bis auf geringfügige Abweichungen, die auch durch Versuchsfehler bedingt sein können.

	a	c
Chlorid	16,0 ₂	7,86
Bromid	15,9 ₈	7,78
Jodid	nicht gemessen ^{x)}	7,79
Nitrat	nicht gemessen ^{x)}	7,81

Ausgebildet sind nur die Formen $\{10\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{10\bar{1}\bar{1}\}$

Für das Chlorid wurde die Dichte 1,16 gefunden, woraus sich die Zahl der Moleküle pro Zelle zu $z = 2$ errechnet.

Die Lauesymmetrie ist D_{3d}

Die Reflexe $hh\bar{2}hl$ sind nur für $l = 2n$ vorhanden. Daraus folgen die Raumgruppen C_{3v}^4 und D_{3d}^2 .

x) Drehaufnahmen um 0001 lassen sich mit den entsprechenden des Chlorids zur Deckung bringen.

In D_{3d}^2 würde das Molekül die Symmetrie $D_3 - 32$ bzw. $C_{3i} - 3$ besitzen. Diese Raumgruppe ist daher sehr unwahrscheinlich.

Ätzversuche mit wäßrigem Benzol verliefen ergebnislos. Ein Piezoeffekt war nicht nachzuweisen, da der Kristall kein genügendes Isolationsvermögen zu besitzen scheint.

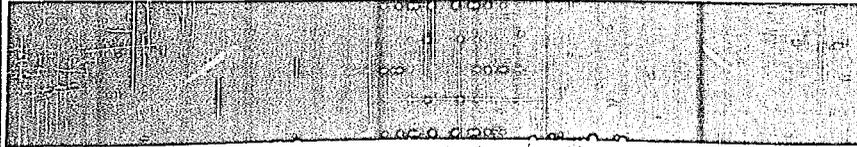
Die Röntgenaufnahmen zeigen nicht nur weitgehende Übereinstimmung in der Lage, sondern auch in den Intensitäten der Reflexe. Nur $10\bar{1}0$ und $11\bar{2}0$ zeigen Intensitätsunterschiede (vgl. Abbildungen). Daraus kann man auf eine weitgehend unbestimmte Lage des Anions schließen. Andernfalls müßten Aufnahmen des Chlorids und z.B. des Jodids völlig verschiedene Intensitäten zeigen.

Da ferner die Größe der Elementarzelle vom Anion nicht beeinflusst wird, muß der Kristall gerüstartig von den Farbstoffkationen aufgebaut sein. Unter Berücksichtigung der Zähligkeit der Punktlagen ergeben sich somit in erster Näherung zwei Möglichkeiten für den Gitteraufbau.

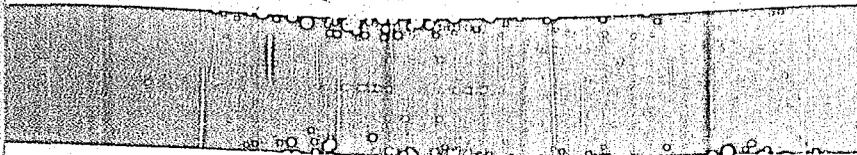
Struktur I.

Das Farbstoffion liegt in Ebenen $c = z$ und $c = z + 1/2$. Das neutrale C-Atom besitzt die Koordinaten $1/3 \ 2/3 \ z$ und $2/3 \ 1/3 \ z + 1/2$. Um die Festigkeitseigenschaften des Kristalls erklären zu können, müssen die Kationen so angeordnet sein, daß je eine Dimethylaminogruppe zwischen Benzolkerne benachbarter Ionen zu liegen kommt. Der Abstand dieser Schichten von 3.9 \AA steht in guter Übereinstimmung mit der Entfernung von 3.7 \AA für die in pseudo-hexagonalen Schichten übereinanderliegenden Moleküle des Hexamethylbenzols. Die Differenz könnte durch die pyramidale Anordnung der Stickstoffvalenzen bedingt sein. So entsteht eine honigwabenhähnliche Struktur (vgl. Abb.). Es bilden sich Röhren aus, in denen das Anion weitgehend beweglich erscheint.

7227

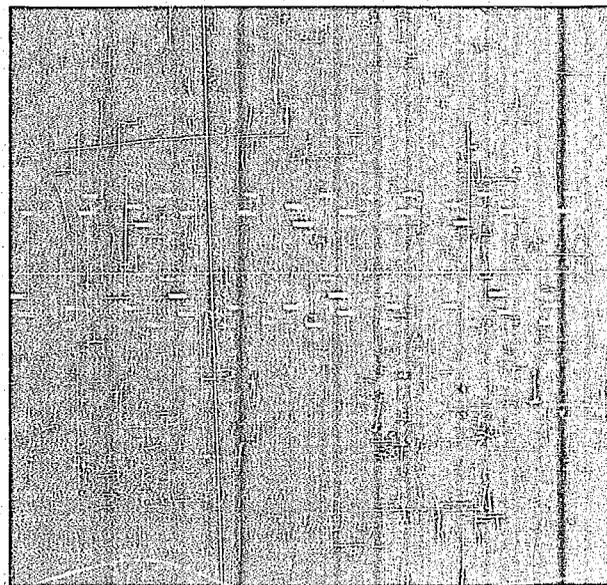


Kristallin + Chlorid
Kristallin + Chlorid



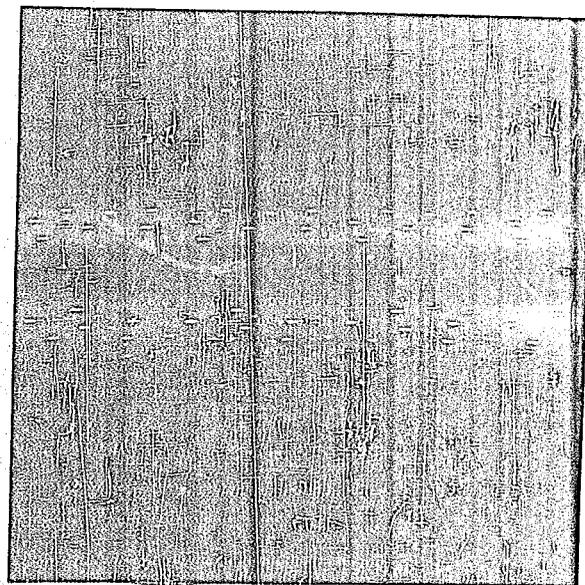
Kristallin + Chlorid
Kristallin + Chlorid

7228



Kristallviolett-Chlorid

Weissenbergaufnahme des Äquators von $[0001]$

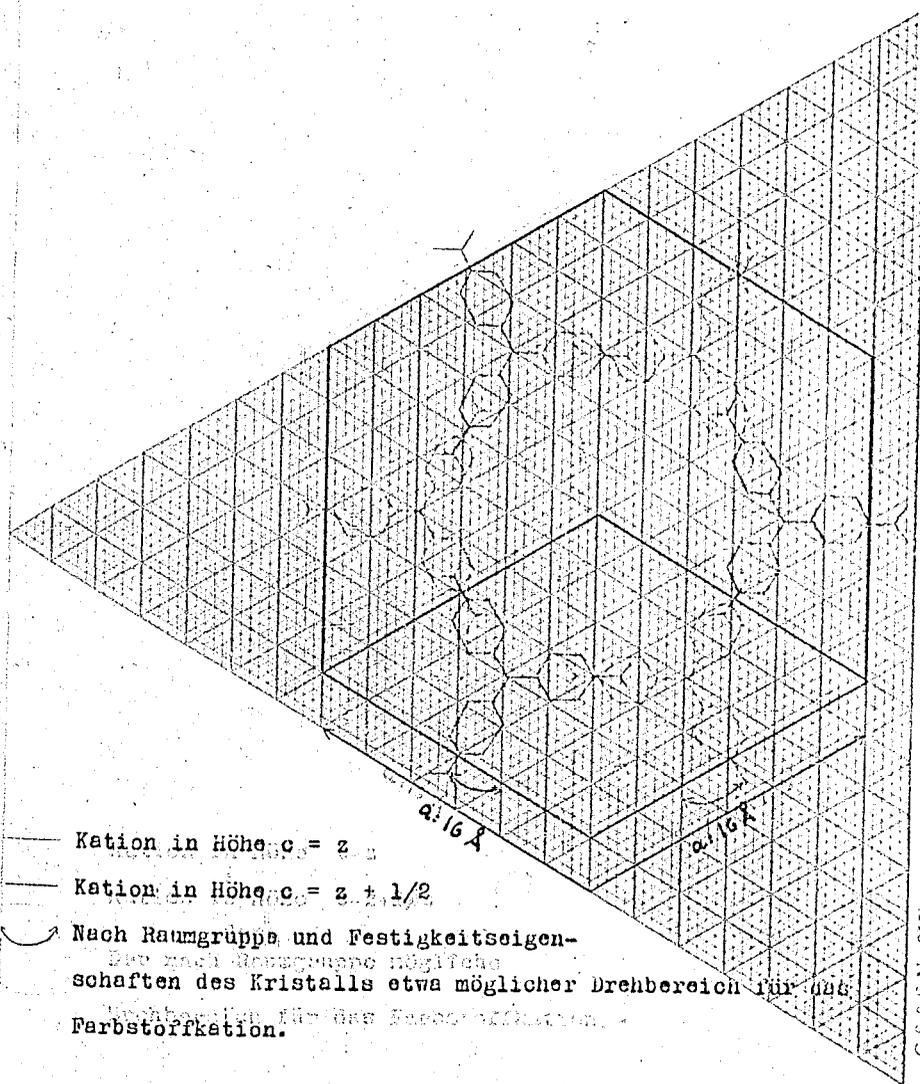


Kristallviolett-Bromid

Weissenbergaufnahme des Äquators von $[0001]$

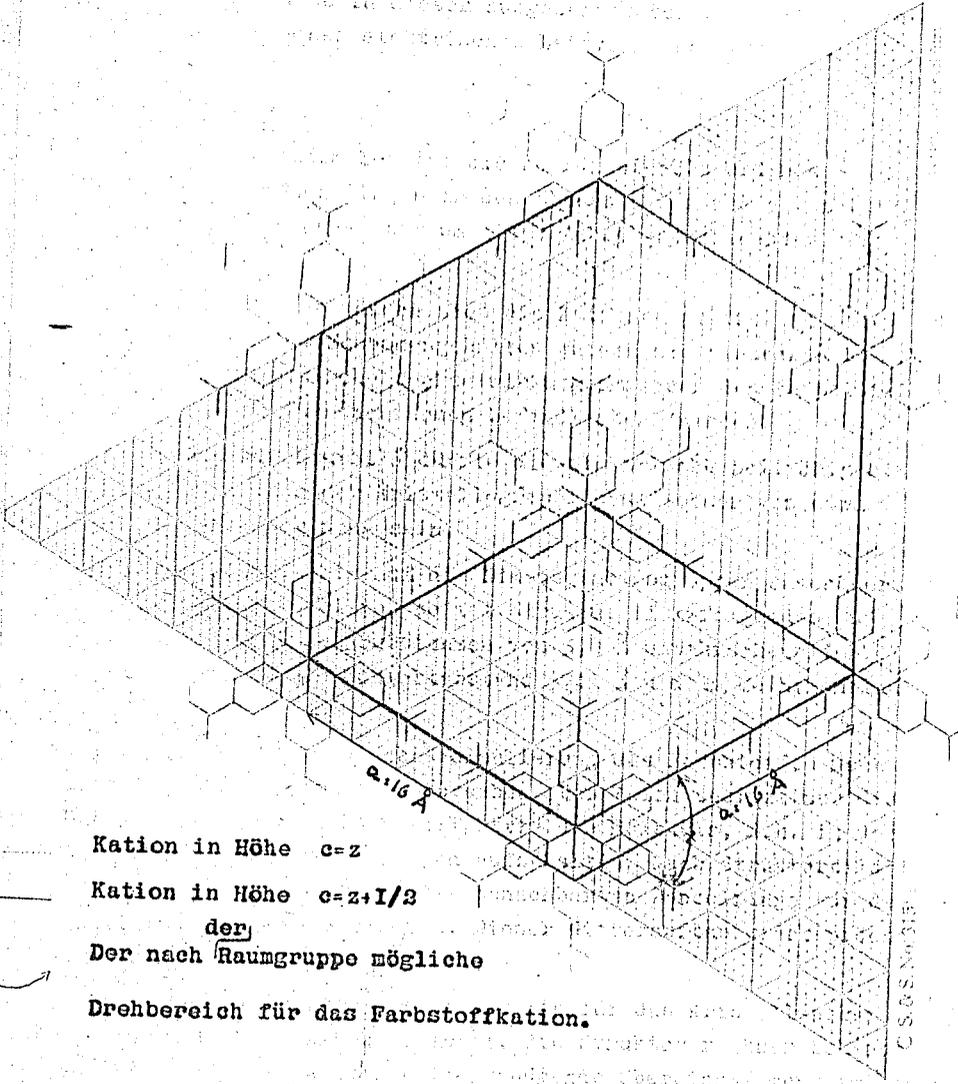
7229

Struktur I. 11.



7230

Struktur II.



Kation in Höhe $c=z$
 Kation in Höhe $c=z+1/2$
 der
 Der nach Raumgruppe mögliche
 Drehbereich für das Farbstoffkation.

Handwritten notes:
 z = 0 ...
 z = 1/2 ...
 - ...
 ...

MTSAE

Struktur II.

Der Kristall müßte in dieser ausgezeichneten Richtung ein verhältnismässig hohes elektrisches Leitvermögen besitzen.

Struktur II.

Das zentrale C-Atom besitzt die Koordinaten $00z$ und $00z + 1/2$. Die Farbstoffionen liegen in den Ebenen $c = z$ und $c = z + 1/2$ übereinander, können aber um die C Achse gegeneinander verdreht sein.

In dieser Struktur würden sich die Kationen geldrollenartig aufeinanderlegen. Zusammengehalten wurden die einzelnen Rollen durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Farbstoffionen und den in den Zwischenräumen befindlichen Anionen.

Nach diesem Strukturbild dürfte die elektrische Leitfähigkeit in den Richtungen der kristallographischen Achsen von etwa gleicher Größenordnung sein.

Falls das Molekül bis auf die Dimethylaminogruppen angenähert eben gebaut sein sollte, so ist Struktur II infolge des zu großen Abstandes der Substanzen von $3,9 \text{ \AA}$ unwahrscheinlich. Im Graphit beträgt der Schichtabstand $3,41 \text{ \AA}$ und im Methylenblau $3,45 \text{ \AA}$ x).

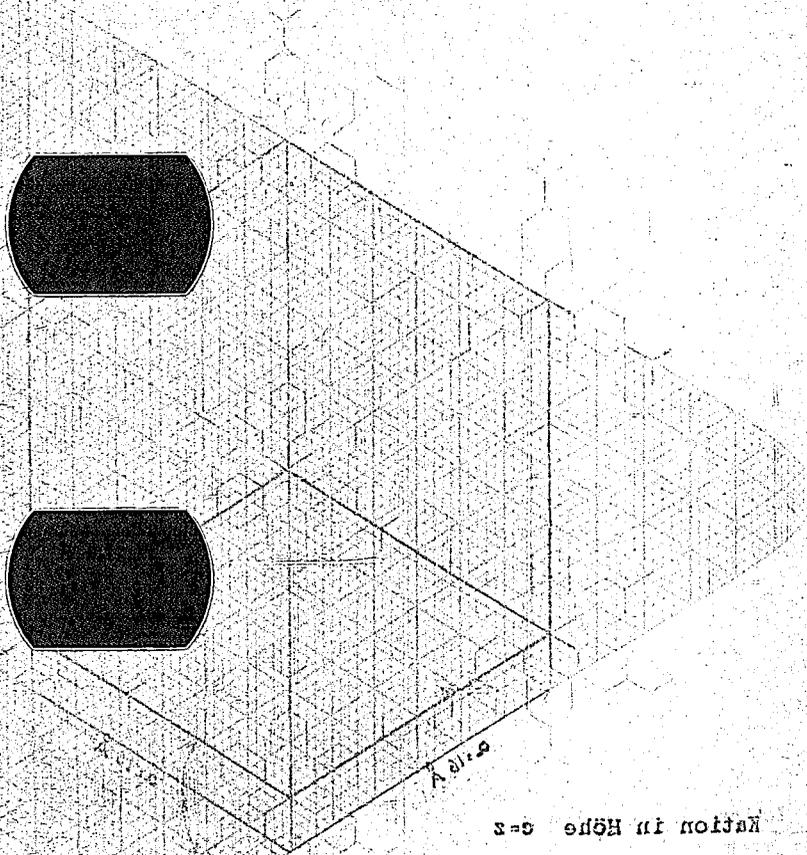
Die Anordnung II würde der Formulierung des Farbstoffes nach Eistert ganz besonders entsprechen. Das Anion besitzt nur die Möglichkeit, sich an der Peripherie des Moleküls, d.h. in der Nähe der Dimethylaminogruppen aufzuhalten. Nach Strukturbild I ist die Aminogruppe durch die benachbarten Benzolringe vor dem Zutritt des Anions geschützt. Dieser Gitteraufbau widerspricht also der Theorie von B. Eistert.

Unter Vernachlässigung der Streuwerte für das Kristallwasser sowie für das Anion wurde versucht, die Struktur rechnerisch aufzuklären. Es konnte aber keine genügende Übereinstimmung zwischen errechneten und beobachteten Intensitäten erreicht werden.

x) W.H. Taylor, Z. Krist. A 91 (1935), 450, Strukturbericht III, S. 797.

Drehbereich für das Farbstoffkation.
Der nach Raumgruppe mögliche
dreh-
Kation in Höhe $c = z + 1/2$
Kation in Höhe $c = z$

Achse



So verbleiben noch folgende Wege, eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturen herbeizuführen.

- 1) Nach Aufklärung der Struktur des hexagonal kristallisierenden Parafuchsins könnte eine Analogiebetrachtung weiter führen.
- 2) Durch Einbau anderer Anionen in den Kristall dürfte die Größe des von dem Gerüst der Farbstoffkationen aufgespannten freien Raumes abtastbar sein.
- 3) Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit müßte nach dem oben gesagten zum Ziele führen.

Methantricarbonsäureester.

Außer der Frage nach der Struktur der Farbsalze wurde das Problem der C-H Acidität in Angriff genommen. Als Modellsubstanz wurde der Methantricarbonsäureester gewählt.

Er kristallisiert aus Methanol in rhombischen Nadeln (a = Nadelachse), die sich nach (010) spalten lassen. Die Kristalle sind optisch zweiachsig und zeigen in Richtung der polaren C-Achse starken Piezoeffekt. Stark ausgeprägt sind folgende Formen {010}, {013}, {01 $\bar{3}$ }. Die Flächen (001), (00 $\bar{1}$), (011) und (01 $\bar{1}$) sind kleiner. Eine Nadelspitze zeigte alle Flächen der Formen {111}, {11 $\bar{1}$ }, {210}, {110}. Sehr schwach entwickelt war die Fläche (100).

Die Achsenabstände wurden aus Drehaufnahmen entnommen.

$$a = 9,45 \text{ \AA} \quad b = 14,15 \text{ \AA} \quad c = 21,3 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 0,668 : 1 : 1,505 \text{ röntgenographisch}$$

$$= 0,669 : 1 : 1,496 \text{ goniometrisch}$$

Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in wässriger Natriumnitratlösung zu $\rho = 1,33_4$ bestimmt, und es ergibt sich für die Zahl der Moleküle pro Zelle $z = 12,12 = 12$.

7233

- 8 -

Aus Weissenbergaufnahmen erhält man die Auslöschungsgesetze.

$h0l$ nur vorhanden für $h = 2n$
und $Ok1$ " " " $k+1 = 2n$ sowie $l = 3n$,
die zur Raumgruppe $C_{2v}^9 - P_{na}$

führen.

Die zusätzliche Bedingung $l = 3n$ ist zufällig und nicht durch die Raumgruppe bedingt.

7234

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe konnten 2 Salztypen gefunden werden, die zur röntgenographischen Kristallstrukturanalyse geeignet erscheinen.

Erstens ein hexagonal kristallisierendes Parafuchsinchlorid und -bromat mit 6 Molekülen pro Elementarzelle.

Weiter eine mit 9 Mol Wasser hexagonal kristallisierende Salzreihe des Kristallvioletts mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Es konnten 2 mögliche Strukturen angegeben werden, von denen eine der Eistert'schen Formulierung widersprechen würde, während die andere eine Carbeniumsalzstruktur nach R. Wizinger ausschließt. Durch Sammlung weiteren Materials insbesondere Leitfähigkeitsmessungen dürfte eine Entscheidung zwischen beiden Strukturen erreichbar sein. In beiden Fällen wird der Kristallgerüstartig von den Farbstoffkationen aufgebaut, während das Anion und das Kristallwasser wenigstens zum Teil in statistischer Verteilung die Zwischenräume ausfüllen. Es wird damit zum ersten Mal ein Gitter beschrieben, in welchem die Anionen frei beweglich erscheinen.

Es wurden die Raumgruppen und die kristallographischen Daten des Methantricarbonsäureesters bestimmt.

gez. Kiebs

Peters

gez. Himm

Die Arbeit wurde im Röntgenlaboratorium des Ammoniaklaboratoriums Oppau in der Zeit vom 1.2.40 - 20.5.40 und vom 1.11.40 - 15.6.41 ausgeführt. Infolge Einberufung zur Wehrmacht konnte sie nicht beendigt werden.

7234

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe konnten 2 Salztypen gefunden werden, die zur röntgenographischen Kristallstrukturanalyse geeignet erscheinen.

Erstens ein hexagonal kristallisierendes Parafuchsinchlorid $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Cl}$ -bromat mit 6 Molekülen pro Elementarzelle.

Weiter eine mit 9 Mol Wasser hexagonal kristallisierende Salzreihe des Kristallvioletts mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Es konnten 2 mögliche Strukturen angegeben werden, von denen eine der Eistert'schen Formulierung widersprechen würde, während die andere eine Carbeniumsalzstruktur nach R. Wizinger ausschließt. Durch Sammlung weiteren Materials insbesondere Leitfähigkeitsmessungen dürfte eine Entscheidung zwischen beiden Strukturen erreichbar sein. In beiden Fällen wird der Kristallgerüstartig von den Farbstoffkationen aufgebaut, während das Anion und das Kristallwasser wenigstens zum Teil in statistischer Verteilung die Zwischenräume ausfüllen. Es wird damit zum ersten Mal ein Gitter beschrieben, in welchem die Anionen frei beweglich erscheinen.

Es wurden die Raumgruppen und die kristallographischen Daten des Methantricarbonsäureesters bestimmt.

gez. Krebs

Peters

gez. Himm

Die Arbeit wurde im Röntgenlaboratorium des Ammoniaklaboratoriums in Oppau in der Zeit vom 1.2.40 - 20.5.40 und vom 1.11.40 - 15.6.41 ausgeführt. Infolge Einberufung zur Wehrmacht konnte sie nicht beendigt werden.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1727
21. Februar 1944

7235

Herrn Dr. Gögge
z. Verbleib

Dr. Peters.

Über die Wirkungsweise der Zuschläge im Ammoniak-
kontakt als Stabilisatoren gegen thermische Sinte-
rung und als Giftfänger.

1340
EA-7352
(2)

540/10 7/1352 (2)

Über die Wirkungsweise der Zuschläge im
Ammoniakkontakt als Stabilisatoren gegen
thermische Sinterung und als Giftfänger.

7236

gez. G. Wietzel

Übersicht:

Der in technischer Hinsicht so bedeutungsvollen und in ihrer wissenschaftlichen Aufklärung interessanten Synthese des Ammoniaks am Katalysator sind viele Untersuchungen gewidmet worden. Nach Erstellung der Möglichkeit, die Ammoniakbildung aus sehr reinen Ausgangsgasen zu untersuchen, ergab sich der Ausblick, an diesem Fall der Katalyse, der trotz seiner Zusammensetzung aus mehreren Einzelvorgängen ein gegenüber manchen anderen komplizierten katalytischen Reaktionen verhältnismäßig übersichtliches Modell darstellt, die Gesetzmäßigkeiten dieser Synthese unter sauberen Bedingungen zu studieren. Deshalb soll unter übersichtlichen Bedingungen eine Reihe von Arbeiten über die Ammoniak-Reaktion durchgeführt werden, um die Einflüsse gebräuchlicher und ungewöhnlicher Aktivatorer, der gasförmigen Kontaktgifte, des physikalischen Zustandes des Kontaktes, der einzelnen kinetischen Vorgänge usw. mit möglichst vielseitigen chemischen und physikalischen Methoden zu klären. Das Ziel ist:

- 1) Dem Praktiker des Betriebes Hinweise zu geben zur Förderung seiner Produktion und ihm Aufklärung beobachteter Erscheinungen zu liefern.
- 2) Weitere Erkenntnis und Material zusammenzutragen zu dem Ziel jeder katalytischen Forschung, der Aufstellung einer auf weiter Grundlage gültigen "katalytischen Theorie".

Vorliegender Labor.-Bericht bringt:

Die Hahn'sche Emaniermethode wurde auf das Problem des NH_3 -Katalysators angewandt. Es wurden für Kontakte, die mit verschiedenen Zuschlägen aktiviert worden waren, die Zustandsänderungen untersucht, die die Kontakte bei der Erhitzung auf 1000° durchlaufen. Der Verlust der Aktivität durch Tempern bis auf 600° ist nicht an Kornvergrößerung, sondern an die Aushellung von Gitterstörungen geknüpft. Al und Mg vornehmlich vermögen diesen Vorgang zu höheren Temperaturen zu verschieben. Die röntgenographische Untersuchung steht hier-

mit in guter Übereinstimmung.

In Weiterführung der im Bericht 1652 und 1667 geschilderten Versuche über die Vergiftung der NH_3 - Synthese durch gasförmige Kontaktgifte wurde festgestellt, wie sich die Gifte H_2S , O_2 , PH_3 und OH_4 auswirken, wenn den Kontakten steigende Mengen der Zuschläge Al, Ca und K resp. die Kombinationen derselben zugegeben wurden.

Man kann unter Berücksichtigung aller Ergebnisse die Rolle der einzelnen Zuschlagselemente folgendermaßen festlegen:

- 1) Al, K und vornehmlich Ca fangen den Schwefel fort.
- 2) Al (Mg) stabilisiert die aktiven Stellen gegen thermischen Einfluß.
- 3) K baut die hochaktiven Stellen auf. (Letzteres siehe Bericht 1728.)

Die Untersuchungen am Ammoniakkontakt, die in den letzten Jahren mit druckloser NH_3 - Synthese und sehr reinen Ausgangsgasen durchgeführt wurden, haben bis heute im wesentlichen ergeben, daß man den Kontaktzuschlägen eine Wirkungsweise in drei Richtungen zuschreiben muß.

- 1) Stabilisation des Eisengitters gegen thermische Sinterung (Rekristallisation).
- 2) Abfangen von Kontaktgiften, die in der gasförmigen Phase zugeführt werden.
- 3) Einfluß auf den Aufbau aktiver Zentren verschiedenster Energiestufen bei der Reduktion.

Zunächst soll über einige Versuche berichtet werden, die über die Wirkungsweise als thermische Stabilisatoren weitere Aufschlüsse bringen. Zahlreiche frühere Untersuchungen am aktivierten Fe-Kontakt haben zu der Ansicht geführt, daß die Beimengungen, die im geschmolzenen Eisenoxyd aufgelöst werden, dem Metall im reduzierten Zustande die Fähigkeit geben, sich in sehr porösem Zustande zu er-

halten. Die ausgeschiedenen Beimengungen durchziehen wie ein Gerüst das Metall und wirken einer Sinterung der einzelnen kleinen Einzelkriställchen entgegen. Bereits R. Wietzel hat in seinem Bericht 246 vom 17.5.23 darauf hingewiesen, daß alle schwer reduzierbaren Stoffe, die mit Fe_3O_4 Mischkristalle zu bilden fähig sind, das Eisen des Kontaktes sehr porös erhalten. A. Mittasch und seine Mitarbeiter (Z.f. Elektrochemie 36, 1930; 569 u. 38, 1932; 666 u. 669) haben immer wieder betont, daß der Einfluß der Tonerde ein "struktureller und physikalischer" ist, der dem reduzierten Eisen eine große Oberfläche verschafft und sichert. Röntgenographische Untersuchungen von R. Brill (Vergl. Laboratoriumsbericht 411 vom 29.10.1925 und Aktennotiz vom 14.1.1935) haben ergeben:

Beim oxydierenden Schmelzvorgang löst sich $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, ein kubischer Spinell, im isomorphen $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Dadurch wird eine molekulardisperse Verteilung erreicht. Bei der Reduktion gehen nun FeO und Fe_2O_3 in das Gitter des Eisens über, während das Al_2O_3 nicht mitreduziert wird, sondern sich in feinsten Verteilung zwischen die entstehenden Eisenkristallite legt und deren Sinterung (Sammelkristallisation) verhindert. Ein ähnlicher Vorgang dürfte beim $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ stattfinden. Zwar kristallisiert der Calciumeisenspinell nicht kubisch wie Magnetit, weshalb für ihn nur eine beschränkte Mischbarkeit mit dem Fe_3O_4 besteht. Da die Zuschlagsmengen aber sehr klein sind, dürfte sich das CaO in ähnlicher Weise nach der Reduktion ausscheiden wie das Al_2O_3 , zumal FeO und CaO Mischkristalle zu bilden fähig sind. Dieser Befund bestätigte die Untersuchung von Wykoff u. Crittenden (Journ. Am. Chem. Soc. 47, 2866.) Das MgO muß eine ähnlich hoch stabilisierende Wirkungsweise haben, wie das Al_2O_3 , denn das Mg vermag das 2-wertige Eisen in der Spinellstruktur weitgehend zu ersetzen.

Spinell:	Gitterkonstante:
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8,42 A.E.
$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	8,13 "
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8,34 "

Fig. 1

7239

% Schädigung in der NH₃-Atmosphäre durch
2-maliges Erhitzen auf 600°

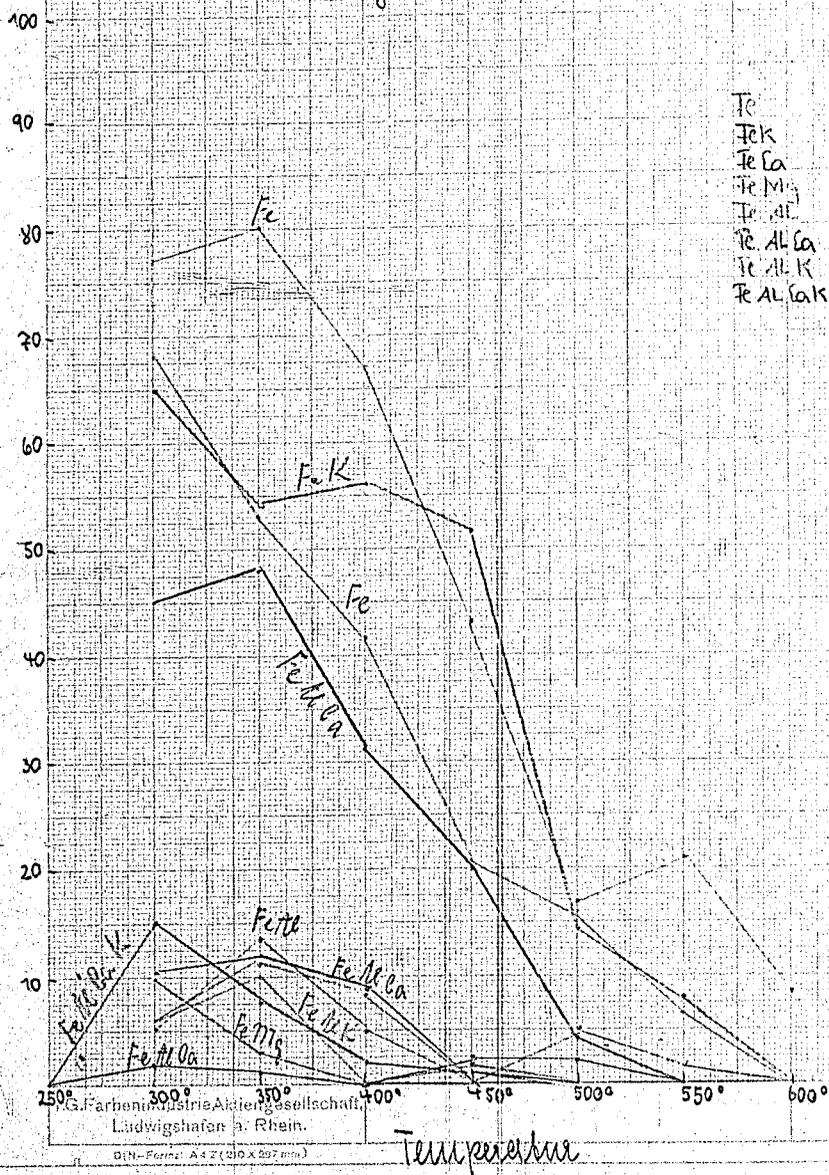


Fig. 1

7240

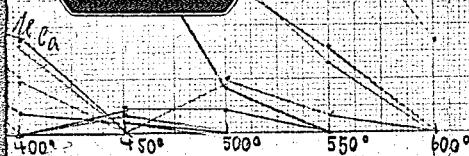
7240

Fig. 1

7239

NH₃-Ausbeute durch
zweiw. Aufheizen auf 600°

Fe
FeK
FeCa
FeMg
FeAl
FeAlCa
FeAlK
FeAlCaK



- 4 -

7240

Über den Ausscheidungsmechanismus des Kaliums haben wir keinen Anhalt. Wahrscheinlich ist es statistisch auf Gitterstörungen und in Hohlräumen verteilt.

Zunächst wurden einige Versuche ausgeführt, um die katalytische Stabilität der Kontakte verschiedener Zusammensetzung gegen Temperatureinfluß festzulegen, deren genaue Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist. Kontakte der Zusammensetzung Fe, FeK, FeCa, FeMg, FeAl, FeAlCa, FeAlK und FeAlCaK wurden zweimal auf 600° erhitzt und der Unterschied in der Ammoniakausbeute, der durch die Erhitzung entstand, festgestellt.

Fig. 1 zeigt das Verhalten der Kontakte. Als Ordinate ist die Reaktionstemperatur aufgetragen, als Abszisse die prozentuale Schädigung in der Ammoniakausbeute, die durch die zweimalige Erhitzung auf 600° entstanden war. 100 % Schädigung bedeutet, daß der Kontakt inaktiv geworden, 0 % Schädigung bedeutet, daß die Temperatur dem Kontakt nichts anhaben können. Aus der Figur ist zu entnehmen:

Reines Eisen wird sehr stark geschädigt. Fast in gleicher Weise FeK. Etwas resistenter ist FeCa. Deutlich jedoch erkennt man, daß alle Kontakte, die Al oder Mg enthalten, oder Al in Kombination mit K und Ca, bedeutend widerstandsfähiger gegen die thermischen Einflüsse sind. Es sind im Diagramm deutlich zwei Gruppen von Katalysatoren zu unterscheiden, solche mit Al und Mg und solche ohne diese Elemente. Daraus muß entnommen werden, daß dem Al und Mg mehr als den anderen Zuschlägen die Rolle zukommt, den feinen kristallinen Zustand des Eisenkontaktes zu erhalten. Die Erklärung findet sich in der molekulardispersen Verteilung des Al und Mg über den Mischkristall der Oxide. Im üblichen Betriebskontakt FeAlCaK wird diese Rolle der thermischen Stabilisation von Al allein übernommen.

Zur weiteren Klärung der stabilisierenden Wirkungsweise der Kontaktzuschläge wurde die Hahn'sche Emaniermethode eingesetzt. Über deren Wirkungsweise soll hier nur kurz das Wesentlichste gesagt werden. (Eine vorzügliche ausführliche Zusammenstellung sowohl der theoretischen Grundlage, als auch der praktischen Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode findet sich bei K.E. Zimens, Ztschr. f. physik. Chemie A 191, 1942 1. u. 95.) Es handelt sich um

7241

7241

- 4a -

Tabelle 1.

Quantitative Zusammensetzung der benutzten Kontakte
im nichtreduzierten Zustand,

Kontakt Nr.	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO
Fe 560	72,45	--	--	--	--	--	--
FeK 559	71,8	--	--	--	--	1,01	--
FeAl 558	70,18	--	--	2,67	--	--	--
FeAlCa 1206	66,56	22,9	69,75	3,76	3,80	--	--
FeAlK 557	69,5	--	--	2,54	--	0,98	--
FeAlCaK 29.9	68,1	25,10	69,5	2,55	2,46	0,38	--
FeMg 1017	70,9	28,36	69,88	--	--	--	1,92
FeCa 2013	72,77	--	--	--	1,21	--	--

7242

eine Bestimmungsart für die innere Oberfläche feinkristallisierter Präparate und für Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. Man geht folgendermaßen vor: Ein radioaktives Element, dessen kurzlebiges Folgeprodukt ein radioaktives Edelgasatom (Emanation) sein muß, wird entweder durch Füllung oder durch Schmelze in die zu untersuchenden Kristallite eingebaut. Jeder Kristallit enthält nun die radioaktiven Atome statistisch in seinem Innern verteilt. Beim Zerfall in die gasförmige Emanation werden die in der Nähe der Oberfläche sitzenden Emanationsatome durch den radioaktiven Rückstoß aus dem Kristallit herausgeschleudert, während die weiter im Innern darin stecken bleiben. Die Anzahl der austretenden Emanationsatome zu den im Kristallit überhaupt vorhandenen gibt das Emanationsvermögen der betreffenden Substanz an. Das Emanationsvermögen ist unter gewissen Voraussetzungen ein Maß für die innere Oberfläche der Substanz. Ferner kann man, wenn eine Erhitzung des Präparates durchgeführt wird, unter dauernder Beobachtung des EmV feststellen, welche Änderungen die Kristallsubstanz durchläuft. Z.B. bedeutet Absinken des EmV eine Verkleinerung der inneren Oberfläche durch Sammelkristallisation; eine Vergrößerung bedeutet eine Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit der Edelgasatome infolge Eintretens größerer Wärmeschwingungen der Kristallbausteine. Das Auftreten eines Maximums im Emanationsvermögen bedeutet das Vorliegen eines Umwandlungspunktes, Umklappen der Gitterbausteine in einen anderen Gittertyp etc.

Unsere Präparate wurden folgendermaßen hergestellt:

Der Mischung des Karbonyleisens mit den Zuschlägen an Al, Ca und K wurde vor der Schmelzung Radiothor zugesetzt. Die zugesetzte Menge betrug pro 1 g Substanz 0,03 "mg" Radiumäquivalent, d.h. gewichtsmäßig $3,3 \cdot 10^{-5}$ mg. Nach der oxydierenden Schmelze wurden die Kontakte gepulvert auf eine Korngröße von etwa $0,2 - 1 \cdot 10^{-3}$ cm. Die untersuchten Kontakte hatten die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung.

Die Gesamtaktivität aller vorhandenen radioaktiven Atome wurde im β - Elektroskop durch Messung der Aktivität an durchdringender β -Strahlung festgestellt. Der austretende (emanierete) Anteil wurde in Strömungselektrometer gemessen. Es wurde eine automatisch registrierende Apparatur erstellt, welche in Fig. 2 schematisch dargestellt ist.

Fig. 2

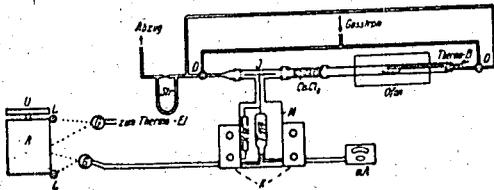


Abb. 7. Die automatische Registrierapparatur. M: Metallgehäuse mit Elektrometer-
röhre (T114) und Hochohmwiderstand (K.W.). K: Kästen mit Widerständen und
Potentiometern. mA: Milliampereometer zur visuellen Ablesung des Ionisations-
stromes. G: Spiegelgalvanometer für Messung des Anodenstromes und zur Tem-
peraturregistrierung. L: Beleuchtungslampen. R: Registrierwalze mit photogra-
phischem Papier. C: Uhrwerk. D: 2 Dreiweggehähne zum Umwenden des Gasstromes.

Über das Präparat, das sich in einem elektrischen Ofen befindet, wird ein trockener Stickstoff- oder Wasserstoffstrom geleitet. Dieser führt die emanierten Edelgasatome mit durch die Ionisationskammern "J". Die Emanationsatome zerfallen ihrerseits wieder unter Aussendung von α -Teilchen, die den Ionenstrom erzeugen, welcher mittels einer Verstärker-Schaltung auf dem lichtempfindlichen Papier "R" registriert wird. Das im elektrischen Ofen befindliche Präparat kann erhitzt werden und die dabei auftretenden Änderungen des EmV somit registriert werden. Die Temperatur des Präparates im Ofen wird mittels Thermolement und Galvanometer zur gleichen Zeit auch auf das photographische Papier "R" mitregistriert. Zur Absolutbestimmung des EmV wurden die Präparate sowohl im Strömungs-elektrometer wie im β -Strahlelektroskop mit einem Standardpräparat verglichen, dessen EmV genau bestimmt war. Das Standardpräparat bestand aus Barium - Palmitat. Jetzt ist

$$\text{EmV} = \frac{\text{EmV}_{\text{St}} \cdot A_{\alpha} / A_{\beta}}{A_{\alpha} \text{ St} / A_{\beta} \text{ St}}$$

wobei A_{α} und A_{β} die Aktivitäten des zu untersuchenden Präparates für α und β -Strahlung sind. $A_{\alpha} \text{ - St}$ und $A_{\beta} \text{ - St}$ sind die entsprechenden Werte für das Standard - Präparat.

Fig 4

7244

Fe
Fe ALCa
Fe ALK
Fe ALG:K
Fe Me

↓ Kasse - Pkt
↓ Kp Kallum

αFe

% EmV

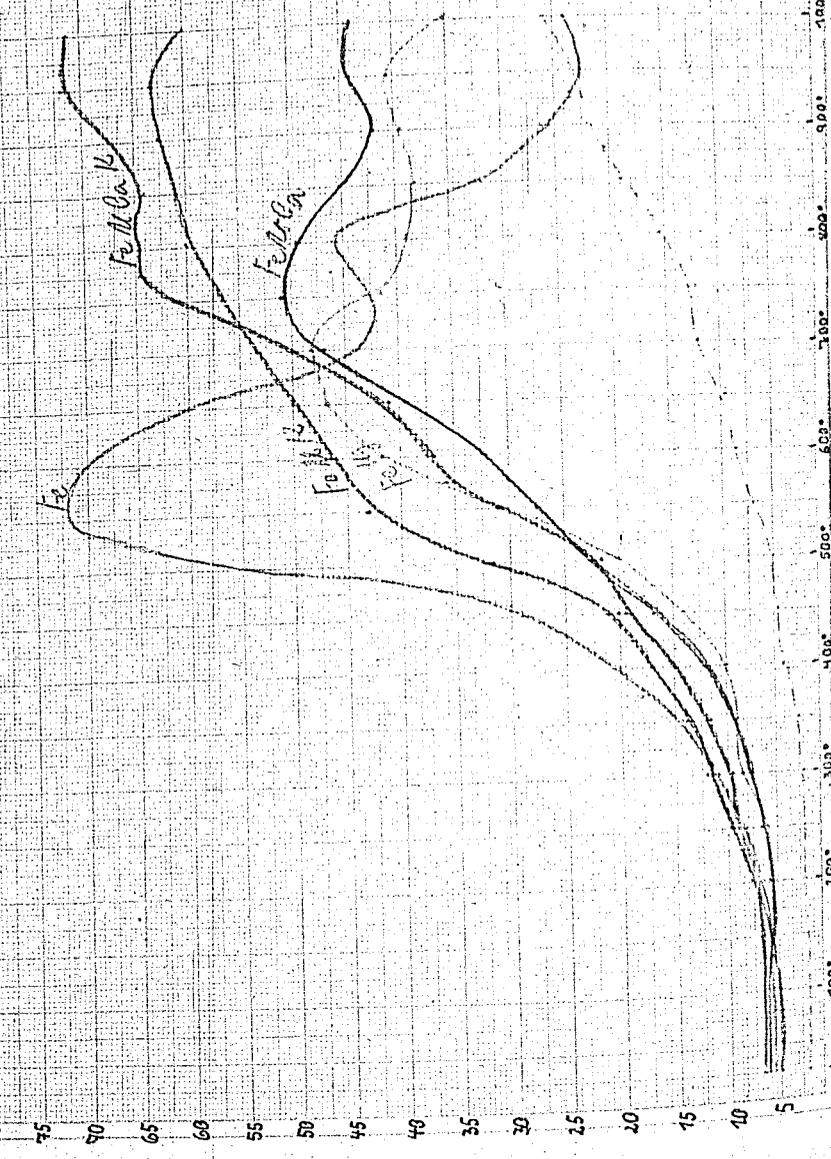
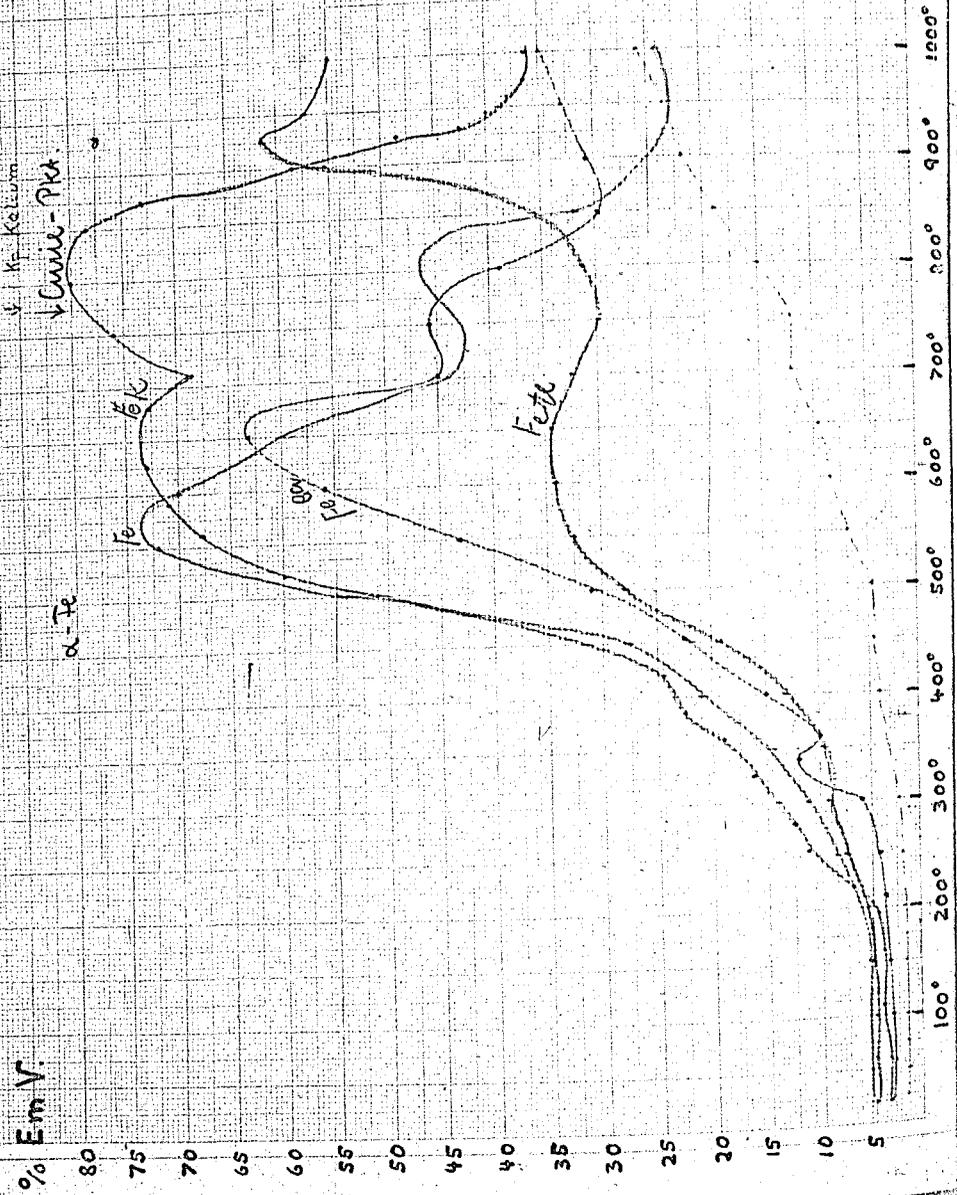


Fig. 3
7245
Fe K
Fe AL
Fe Ca

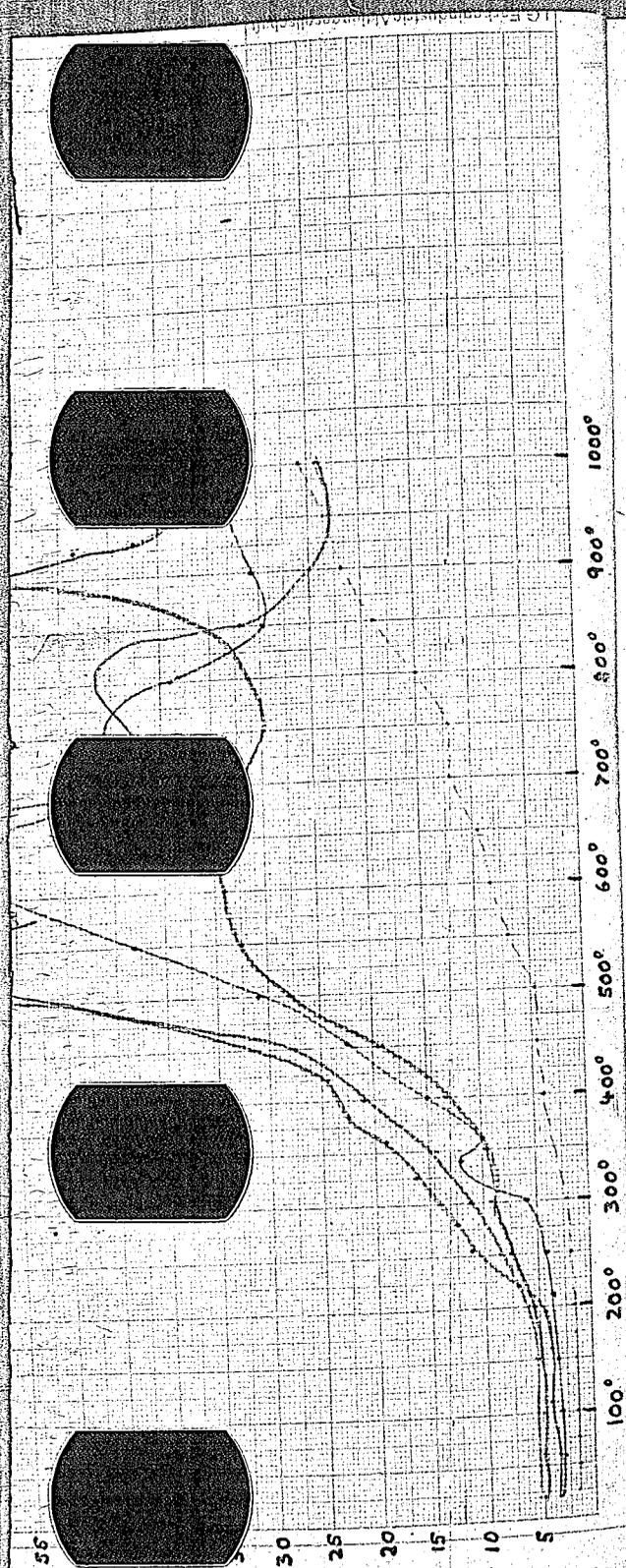


7246

Die Erhitzungsdiagramme wurden derart ausgeführt, daß die Präparate bei 450° in Wasserstoffatmosphäre im Versuchsofen reduziert wurden. Nach erfolgter Reduktion und Erkalten der Präparate wurden diese gleichmäßig auf 1000° erhitzt und die Änderung, die das EmV durch die thermische Behandlung erfuhr, registriert. Ein Ergebnis sehen wir in Fig. 3.

Wir betrachten zunächst die Emanierkurve des reinen Eisens. Man sieht, daß etwa bei 250° das EmV stark ansteigt, zunächst bei 500 und 550° ein Maximum erreicht, dann abfällt infolge Sammelkristallisation (Verkleinerung der inneren Oberfläche). Ein zweites kleineres Maximum sehen wir bei etwa 780° . Hier zeichnet sich offensichtlich der Curiepunkt, die Umwandlung von α in β -Eisen ab. Oberhalb 800° weitere Sammelkristallisation und zwischen 950 und 1000° nochmals ein schwaches Ansteigen entsprechend der größeren Wärmebewegung der Eisenatome. Die gestrichelte Fe - Kurve ist die Erkaltingkurve. Diese Kurve zeigt keine Aggregatzustandsänderungen oder Oberflächenveränderungen an, sondern bringt den Einfluß, den die Wärmeschwingungen der Eisenatome auf die Geschwindigkeit, mit der die radioaktiven Edelgasatome aus den Eisenkristalliten herausdiffundieren, ausüben. FeK zeigt auch etwa den gleichen Anstieg wie das Eisen bei 600° . Dann folgt eine kurze Zeitspanne der Sammelkristallisation, anschließend ein weiteres höheres Maximum. Dieses Maximum bei 800° überlagert den Curiepunkt erheblich und stellt offensichtlich den Siedepunkt des Kaliums, der aus dem Kontakt herausdestilliert wird und die Emanation mitreißt, dar. (Kp. des K = 780°). Oberhalb 800° wieder stärkere Sinterung der Eisenkristallite. Bei Fe Ga ist das erste Maximum vor der Sammelkristallisation nach 650° verschoben; danach oberhalb 650° wieder Sammelkristallisation und bei höherer Temperatur ist die Wärmebewegung deutlicher als die Sammelkristallisation. Ganz anders als das Verhalten dieser 3 Kontakte ist das des Eisen-Aluminiums. Das erste Maximum fehlt fast völlig, und eine Sammelkristallisation scheint erst oberhalb 925° stattzufinden.

Bevor wir nun das erste Maximum resp. dessen Fehlen genauer diskutieren, betrachten wir Fig. 4. Hier ist zum Vergleich nochmals das Verhalten des reinen Eisens eingetragen. Ferner bringt die Figur das Verhalten der 3 Mischkontakte mit Aluminium sowie das Verhalten



des Fe/Mg. Bei Fe Al K ist das erste Maximum noch angedeutet, eine Sinterung ist nicht festzustellen. Der Siedepunkt des K zeichnet sich auch hier deutlich ab. Fe Al Ca zeigt das erste Maximum ebenfalls nicht, aber oberhalb 750° schwache Sammelkristallisation. Bei Fe Al Ca K wird diese durch den K - Siedepunkt überlagert. Mg im Kontakt verursacht das gleiche Verhalten wie Al. Man kann also aus beiden Diagrammen feststellen, daß bei Al- bzw. Mg-haltigen Kontakten im Gegensatz zu den nicht Al - haltigen der Ansatz der Sammelkristallisation zu viel höheren Temperaturen verschoben ist. Somit zeigt sich auch hier, daß Al und Mg infolge ihrer feinen Verteilung über den isomorphen Einbau im Oxyd vornehmlich die Fähigkeit haben, das Kristallgefüge thermisch zu stabilisieren. Das Verhalten der Kontakte im Emannierversuch steht mit dem in Fig. 1 beschriebenen katalytischen Verhalten in ausgezeichnetem Einklang.

Wichtig erscheint das starke Ansteigen der EmV der Aluminium- und Mg-freien Kontakte bis zu Temperaturen von etwa 500° im Gegensatz zu den Al- und Mg-haltigen. Es sei kurz erwähnt, was ein Ansteigen des EmV überhaupt bedeuten kann.

- 1) Das Eintreten eines Kristallgitterumwandlungspunktes, was hier nicht in Frage kommt.
- 2) Vergrößerung der inneren Oberflächen. Da die Kontakte völlig durchreduziert waren, ist auch eine solche Erscheinung nicht denkbar.
- 3) Der Einfluß der Thermoschwingungen der Eisenatome ist auch nicht so groß, wie die gestrichelte Fe - Kurve in Fig. 3 zeigt.

Zu erklären ist dieser Anstieg bis etwa 600° nur folgendermaßen: Im reduzierten Eisenkontakt weisen die einzelnen Eisenkristallite Gitterstörungen^{x)} auf, d.h. ein gewisser Prozentsatz der Eisenatome liegt noch nicht genau an ihrem durch die Struktur vorgeschriebenen Platz. Durch die Erhitzung der Präparate werden nun infolge der Wärmebewegung diese Eisenatome veranlaßt, auf ihre Plätze zu springen.

x) R. Fricke, O. Bohrmann W. Wolff Z. phys. Chem. B. 37, 1937 .60.
R. Brill Z. phys. 105 1937; 378.

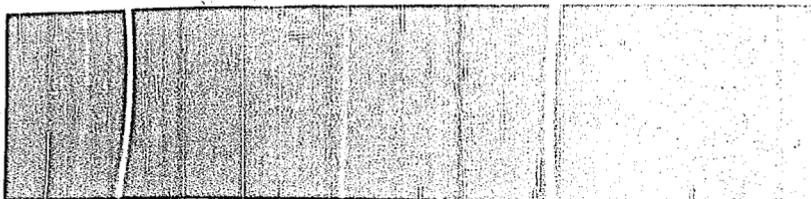
Fig. 4a

Ammoniumchlorid

7248

Fig. 4a

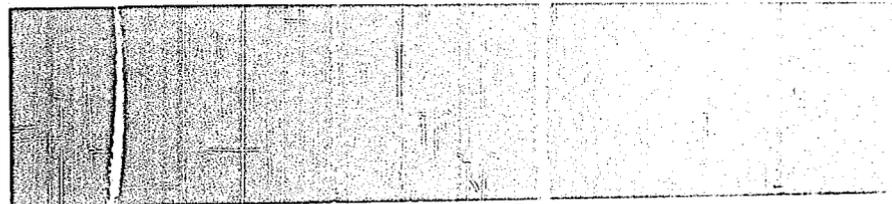
450°



600°



750°



900°



Die Reaktionsprodukte sind in der Regel als feine Körner
körnig im Punkte, die sich bei 750°
ist sie dichter, die Körner sind größer.

t. Fe 560

7248

Fig. 4a

Reka-Prüfung.

- 9 - 7249

Dadurch herrscht eine Atombewegung, die größer ist als der betreffenden Temperatur entspricht und die somit auch ein höheres E_{aV} bewirkt. Wir begegnen hier also dem Vorläufer der Rekristallisation, nämlich der Ausheilung der Gitterstörungen. Bei den Aluminium-haltigen Kontakten ist diese Gitterströngsausheilung nur zu merklich höheren Temperaturen verschoben, wie beide Figuren deutlich zeigen.

Diese Beobachtung bringt nun im Zusammenhang Aktivität und Gitterstörung. Denn Fig. 1 zeigt, daß die Al-freien Kontakte ihre Aktivität schon bei Erhitzen bis 600° verlieren, während Fig. 3 und 4 zeigen, daß bei diesen Temperaturen noch gar keine Sammelkristallisation, sondern nur erst Ausheilung der Gitterstörung stattfindet. Man muß daraus schließen, daß die Aktivität an Stelle des gestörten Gitters lokalisiert ist. Wo diese Gitterstörung infolge thermischer Behandlung ausheilt, verschwindet das aktive Zentrum. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung. An einem reduzierten Eisen ohne Zuschlag ist die Teilchengröße nach R.Brill und Gl.Peters (Bericht 1952) gleich etwa $3 \cdot 10^{-5}$ cm. Nimmt man ein Kristallpulver als Debye-Scherrer-Diagramm auf, so weiß man erfahrungsgemäß, daß die Interferenzlinien sich in einzelne feine Punkte auflösen, sobald die Teilchengröße 10^{-5} cm überschreitet. In Fig. 4a sehen wir zunächst das feinteilige reine Eisen, das bei 450° reduziert wurde. Sodann das gleiche Material, das bei 690° gearbeitet hatte. Trotzdem, wie wir früher sahen, das Eisen jetzt bereits einen großen Teil seiner Aktivität verloren hat, sind die Teilchen kleiner als 10^{-5} cm, denn die Interferenzlinien sind noch nicht in Punkte aufgelöst. Beim auf 750° erhitzten Kontakt ist dieses, wie die Figur 4a zeigt, deutlich der Fall. Beim Erhitzen auf 900° wird die Rekristallisation noch viel deutlicher.

Mit Aluminium aktivierte Kontakte zeigen diese Kristallkornvergrößerung erst bei 900° entsprechend dem Befund bei der Emaniermethode.

Betreffs des direkten Nachweises der Gitterstörungen aus röntgenographischer Messung läßt sich folgendes sagen: Es lassen sich die Gitterstörungen in einem Kristall röntgenographisch nachweisen x),

x) R.Brill u. M.Renninger, Ergebnis der technischen Röntgenkunde Nr. VI, 1938, 141.

von, erkennlich an der Auflösung der
e, nicht bei 600° noch nicht erl. Bei 750°
in 900° sehr zur Ausprägung.

indem man die Intensitäten der Röntgeninterferenzen des Kristallpulvers quantitativ vermisst. Dann erscheint in einem gestörten Kristall das Intensitätsverhältnis der Interferenzen bei größeren Glanzwinkeln zu den Interferenzen bei kleineren Glanzwinkeln kleiner als in einem ungestörten Kristall. Der gestörte Kristall reflektiert also wie ein ungestörter Kristall bei höher Temperatur. Man kann die Gitterstörungen ja auch als eingefrorene Wärmeschwingungen der Atome auffassen. Auf diese Weise wurde z.B. die mittlere Störungsamplitude gemessen von G.W.Brindley und F.W.Spigors^{x)} an gefeiltem Cu und Ni. R.Brill^{xx)} konnte dieses an gefeiltem Eisen und an Carbyloisen die Störungen nachweisen. Fricke^{xxx)} und Mitarbeiter konnten zeigen, daß pyrophores Eisen, das aus Fe_2O_3 bei 350° reduziert wurde, deutlich Gitterstörungen aufweist. Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß bei dem aus Fe_3O_4 reduzierten Eisen diese Gitterstörungen fehlen. Der exakte Beweis hat sich bisher nach den in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen noch nicht führen lassen, weil die gesuchte Erscheinung von einem anderen Effekt überlagert ist. Die Interferenzen bei kleinen Glanzwinkeln sind nämlich im reduzierten Eisen auch um einen gewissen Betrag geschwächt, was möglicherweise auf die Variation des Röntgenabsorption-Koeffizienten zurückzuführen ist. Begonnene Arbeiten, die Gitterstörungen exakt auch im Ammoniakkontakt nachzuweisen, werden fortgeführt.

Aus dem EmV der Kontakte, die bei Zimmertemperatur gemessen wurden, kann man nun auch die innere Oberfläche berechnen.

$$O = \frac{EmV \cdot K}{Am}$$

O ist die innere Oberfläche des Präparates in m^2 pro g Substanz.
EmV ist das Emanationsvermögen, Am ist ein mittleres Atomgewicht

x) Phil.Mag. 20 (1935) 1882 u. 883

xx) Zeitschr.f.Phys. 105 (1937) 378

xxx) Ztschr. phys.Chem. (B) 37 (1937) 60.

der Substanz, korrigiert mit einem Absorptionsfaktor für die radioaktive Emanation. K ist eine Konstante, die nach Zimens in diesem Falle 4,80 beträgt.

Tabelle 2.
Oberfläche
in $m^2 g.$

Kontakte	Bestimmt aus mikroskop. Messung des mittl. Korngrößen-Durchm.	bestimmt durch EmV			Aus Gasadsorption f. reduz. Kont. best. v. Emmet u. Brunauer.
		vor der Reduktion	nach der Reduktion $b. 450^\circ$	nach Erhitzen auf 1000°	
Fe	0,5 - 0,1	0,52	1,10	0,40	1,24
Fe K		0,48	0,80	0,69	0,56
Fe Ca		0,14	0,79	0,31	--
Fe Mg		0,80	1,36	0,68	--
Fe Al		0,36	1,52	1,31	2,50
Fe Al Ca		0,22	1,32	0,68	--
Fe Al K		0,44	1,40	0,98	4,78
Fe Al Ca K		0,20	1,35	0,61	--
Fe Mg		0,60	1,26	0,68	--

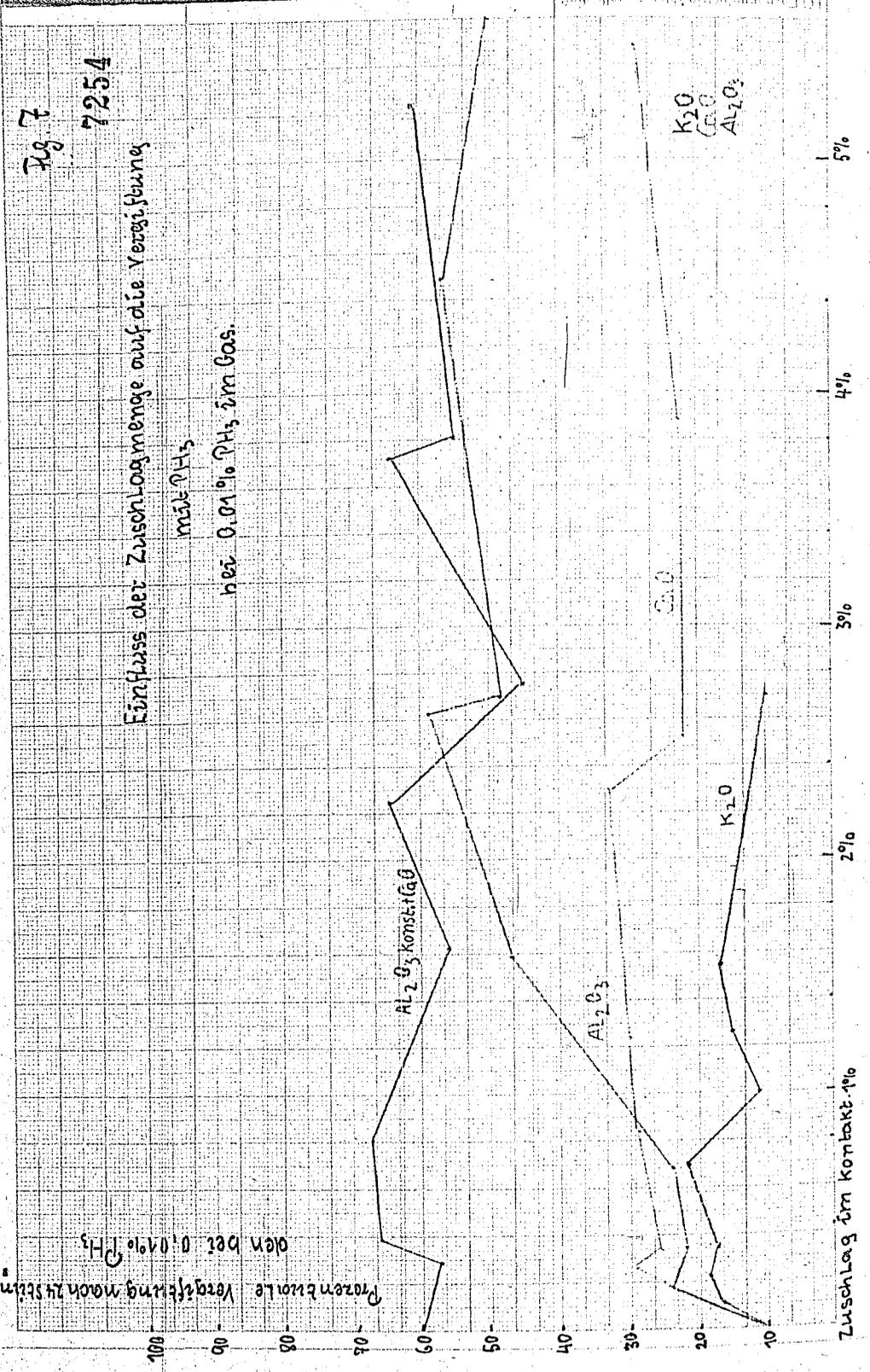
Tabelle 2 bringt das Ergebnis. Die Oberflächengröße des nicht reduzierten Kontaktes hängt natürlich vom Zerkleinerungsgrad ab. Die Bestimmung mittels EmV steht in Übereinstimmung mit mikroskopischer Vermessung. Nach der Reduktion hat sich die innere Oberfläche merklich vergrößert. Nach Erhitzen auf 1000° ist die Oberfläche durch die Sinterung wieder kleiner geworden. Die Tabelle bringt ferner Werte für innere Oberflächen die Emmet und Brunauer an reduzierten Kontakten durch Gasadsorption erhalten haben. Sie stimmen mit unseren Werten der reduzierten Kontakte für Fe und FeK gut überein. Für Fe Al und Fe Al K ist die Übereinstimmung zum mindesten größenordnungsgemäß vorhanden.

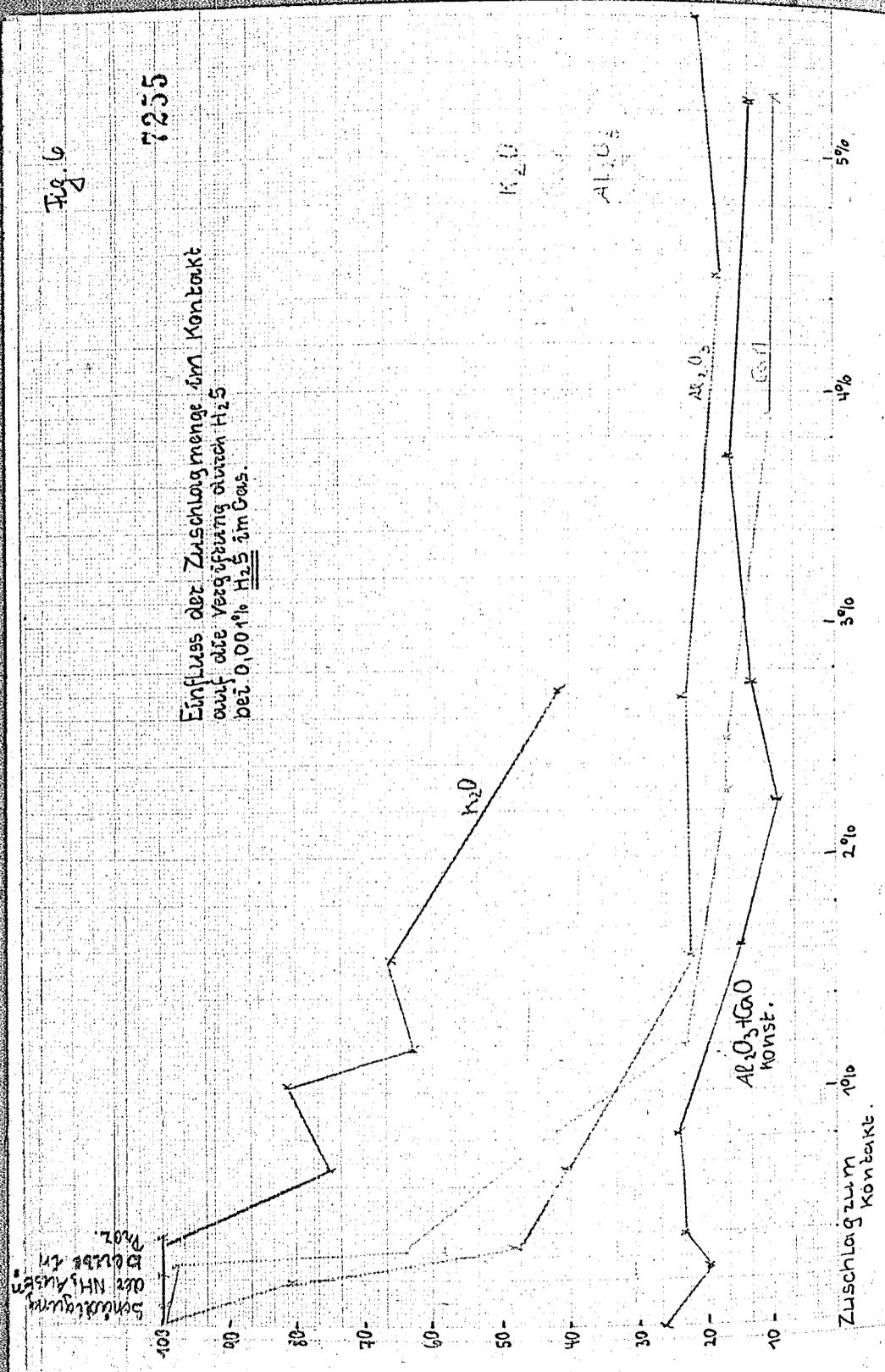
Fig. 5 zeigt den Inhalt der Tabelle bildlich. Hier wird deutlich, daß die Al-haltigen Kontakte nach der Reduktion die größeren Oberflächen haben und ferner gegen die thermische Rekristallisation bis 1000° am widerstandsfähigsten sind. Die Unterschiede in den Größen der inneren Oberflächen der Kontakte sind aber keineswegs so groß, wie man nach dem unterschiedlichen katalytischen Verhalten vielleicht annehmen sollte. Es sei darauf hingewiesen, daß dafür in erster Linie die Anzahl und Energiestufe der aktiven Zentren eine Rolle spielt. Zusammenhänge zwischen Letzteren und den Aktivator¹⁷²⁸en sollen im Bericht behandelt werden.

Die Wirkungsweise der Kontaktzuschläge als Giftfänger.

In den Berichten 1652 und 1667 wurde eine Apparatur beschrieben, mit der die Wirkungsweise von Ammoniakkontakten bei druckloser Synthese und sehr reinen Ausgangsgasen untersucht wurde. Es wurde die Wirkungsweise der Kontakte gegenüber diesem sehr reinen Gas und bei gemischten Giftgasen festgestellt. Aktiviert waren die Kontakte mit den üblichen Zuschlägen an Al, Ca und K. Es ergab sich zusammengefaßt folgendes:

Wesentliche Kontaktgifte sind Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Sauerstoff und Methan. Reines Eisen ohne Aktivator behält in unserem reinen Ausgangsgas unbegrenzt lange seine Aktivität bei einer Reaktionstemperatur von 450° . Geringe Mengen Schwefelwasserstoff vergiften das reine Eisen sofort, Zuschläge an Kalium machen das Eisen resistenter. Noch widerstandsfähiger gegen H_2S macht ein Zuschlag an Aluminium, sowie die Kombination Al - K. Die Zugabe an Calcium steigert die Giftfestigkeit merklich. Phosphorwasserstoff als Kontaktgift wirkt sich besonders stark aus, wenn der Kontakt Aluminium enthält oder die Kombination Al mit K und Ca. Al ist für die Phosphorwasserstoffvergiftung ein Giftüberträger. Die Vergiftungen mit Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff sind irreversibel. Eine reversible Vergiftung stellt die Sauerstoffvergiftung dar. Hier wurde festgestellt, daß die Kontakte, die Kalium enthalten, gegen den Sauerstoff viel empfindlicher sind als reines Eisen oder mit Ca, oder Al respektive der Kombination beider aktivierten Eisens. Methan im Reaktionsgas wirkt sich auf die Verminderung der Ammoniakausbeute stärker aus als seinem Partialdruck entspricht. Es wurden in dem Bericht 1667 Tabellen





gegeben, in denen eine Anzahl Kontakte mit den genannten Gasen in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeit gegen die Gifte Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Methan und Sauerstoff aufgeführt wurden.

Im Folgenden wurde nun die Wirkungsweise der genannten einzelnen Aktivatorer quantitativ untersucht. In dieser Reihenfolge wurden die Aktivatorer einzeln dem Gas zugegeben. Der Einfluß dieses steigenden Aktivatorgehalts wurde festgestellt. Es wurde im wesentlichen die gleiche Methode der Giftbeimischung angewendet, wie im Bericht 1652 beschrieben wurde.

Fig. 6 zeigt das Ergebnis bei der Schwefelwasserstoff-Vergiftung. Als Abszisse dient die Menge des Zuschlages in den Kontakten, als Ordinate die Schädigung, die die Ammoniakprobe ergibt nach dem dem Reaktionsgas 24 Stunden lang 0,001 % H_2S zugegeben. Man sieht an der Figur, daß das reine Eisen bei einer Zuschlagführung 100 %ig geschädigt, d.h. inaktiv geworden ist. Die Zugabe von Aluminiumoxyd bringt bereits bei einem Gehalt von 1,5 - 2 % die Widerstandsfähigkeit gegen die Gifte fest. Bei dem Al_2O_3 -Gehalt von 1,5 - 2 % liegt die Schädigung bei 45 %. Ca als Zuschlag bewirkt ebenfalls eine erhebliche Steigerung der Resistenz. Ca-Gehalte über 2 % bringen noch eine weitere, aber nicht mehr sehr wesentliche Verbesserung. Kalium wirkt sich ebenfalls günstig auf die Widerstandsfähigkeit aus, jedoch wirkt es sich nicht so aus wie Ca oder Al. In einer kombinierten Zuschlagmischung, in der ein optimaler Gehalt an Aluminiumoxyd allen Präparaten zugegeben war, wurde bei steigender Konzentration eingeführt wurde, wurde die Schädigung von vornherein durch den Einfluß des Al herabgesetzt und durch das Calcium noch weiter etwas gesteigert. Aus diesen Versuchen, daß dem Ca und dem Al in erster Linie die Resistenz gegen den Schwefel zu verdanken ist.

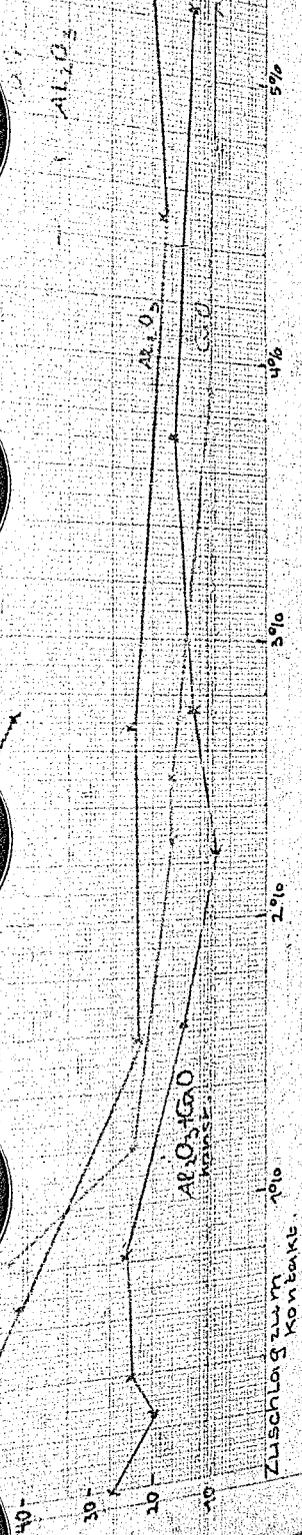
Die Vergiftung durch den Phosphorwasserstoff zeigt Fig. 7. Hier als Abszisse die steigende Menge des Zuschlages im Kontakte, als Ordinate die prozentuale Schädigung der Kontakte nach 24-stündiger Zugabe von 0,01 % PH_3 . (Es sei erwähnt, daß in der Technik die Phosphorwasserstoffmengen in der Technik nicht vorkommen und hier nur der Versuchszweck dient.)

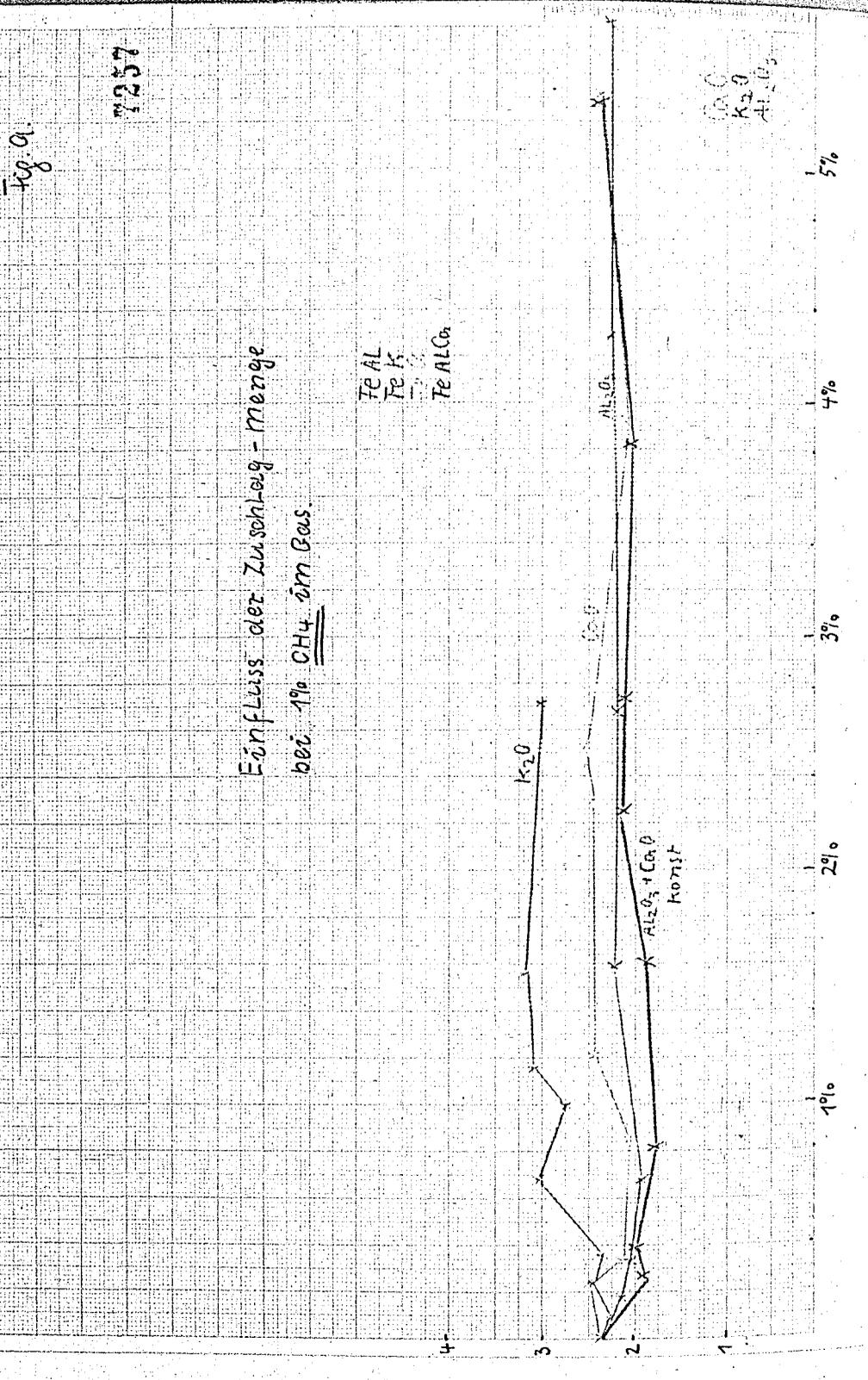
gegeben, in denen eine Anzahl Kontakte mit den genannten Zuschlägen in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeit gegen die Gifte Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Methan und Sauerstoff aufgeführt wurden.

Im Folgenden wurde nun die Wirkungsweise der genannten einzelnen Aktivatoren quantitativ untersucht. In steigender Konzentrationsreihe wurden die Aktivatoren einzeln dem Eisen zugegeben und der Einfluß dieses steigenden Aktivatorgehaltes auf die Giftfestigkeit festgestellt. Es wurde im wesentlichen die gleiche Apparatur und die gleiche Methode der Giftbeimischung angewendet, wie sie im Bericht 1652 beschrieben wurde.

Fig. 6 zeigt das Ergebnis bei der Schwefelwasserstoff-Vergiftung. Als Abszisse dient die Menge des Zuschlages in den Kontakten, als Ordinate die Schädigung, die die Ammoniakausbeute erfahren hat, nachdem dem Reaktionsgas 24 Stunden lang 0,001 % H_2S zugegeben war. Man sieht an der Figur, daß das reine Eisen nach dieser Giftzufuhr 100 %ig geschädigt, d.h. inaktiv geworden war. Geringe Zumischung von Aluminiumoxyd bringt bereits eine deutliche Verbesserung. Bei dem Al_2O_3 -Gehalt von 1,5 - 2 % liegt bereits ein Optimum der Giftfestigkeit vor. Ca als Zumischung bewirkt ebenfalls eine erhebliche Steigerung der Resistenz. Ca - Gehalte über 2 % bringen noch eine weitere, aber nicht mehr sehr wesentliche Verbesserung. Kalium wirkt sich ebenfalls günstig auf die Widerstandsfähigkeit aus, jedoch wirkt es sich nicht so aus wie Ca oder Al. In dem Falle einer kombinierten Zumischung, in dem ein optimaler Gehalt an Aluminiumoxyd allen Präparaten zugegeben war und nur das Calcium in steigender Konzentration eingeführt wurde, ist die Giftfestigkeit von vornherein durch den Einfluß des Al schon sehr gut und wird durch das Calcium noch weiter etwas gesteigert. Man sieht aus diesen Versuchen, daß dem Ca und dem Al in erster Linie die Stabilität gegen den Schwefel zu verdanken ist.

Die Vergiftung durch den Phosphorwasserstoff zeigt Fig. 7. Auch hier als Abszisse die steigende Menge des Zuschlages im Kontakt. Als Ordinate die prozentuale Schädigung des Kontaktes nach 24-stündiger Zugabe von 0,01 % PH_3 . (Es sei erwähnt, daß so hohe Phosphorwasserstoffmengen in der Technik der Ammoniaksynthese nicht vorkommen und hier nur der Erforschung der Wirkungsweise der





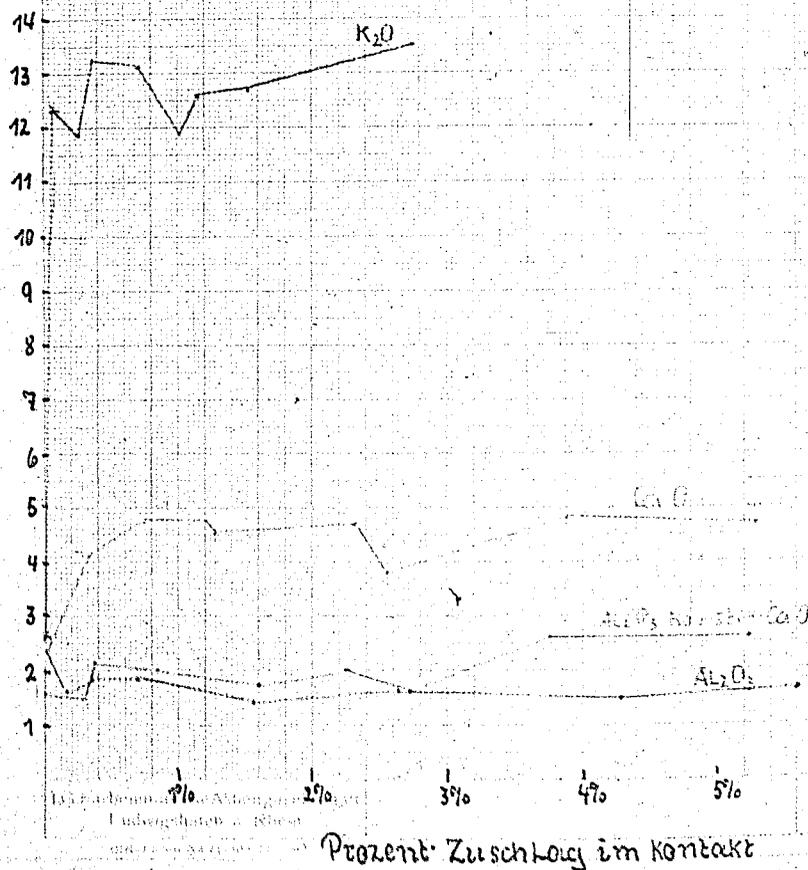
7258

Fig. 8

Einfluss der Zuschlagmenge
bei 0,01% O₂ im Reaktionsgas für
die Kontakte

FeK, FeO, FeAl, FeAlCa

Schädigung
der NH₃-Ausbeute
in %.



Prozent Zuschlag im Kontakt

- 14 -

der Kontakte dienen.) Reines Eisen wird
nismäßig wenig geschädigt (8 %), durch die Zugabe von
oxyd steigt die Giftempfindlichkeit merklich bei 2%
auf 60 % Schädigung. Höhere Al₂O₃-Konzentrationen führen
mehr. Kalium als Zuschlag macht das Eisen etwas giftiger
ebenso das Calcium, und zwar Calcium mehr als Kalium,
in dem Maße Giftüberträger zu sein wie das Aluminium. Bei
konstanten Aluminiumoxyd-Gehalt von etwa 2% wird der
Einfluss des Calcium-Zuschlages die giftige Wirkung
nicht beeinflusst.

Fig. 8 bringt die Vergiftung durch Sauerstoff in
Abhängigkeit von der Schädigung der Ammoniakausbeute in Prozent auf
die hervorgerufen wird dadurch, daß sich 0,01 % O₂ im
Reaktionsgas befinden. Die schädigende Wirkung des Sauerstoffs auf
Eisen ist überraschenderweise gar nicht groß, sie beträgt
etwa 8 %. Auch Aluminium als Zuschlag ändert hieran nichts. Gelegent-
licher Aktivator bringt die Schädigung etwa auf das Doppelte
an. 1 % CaO hat diesen Effekt sein Maximum erreicht. Steigende
Calciumgehalte bei einem konstanten Al-Gehalt erhöhen die
Schädigung. Bringt man hingegen Kalium in den Kontakt, so steigt die
empfindlichkeit gegen Sauerstoff gegenüber dem reinen Eisen
auf das 5-fache, und zwar genügen bereits 0,01 % O₂ in der
Ausbeute um 13 % herabzusetzen, sofern 0,01 % O₂ im Reaktions-
gas vorhanden sind. Diese stark schädigende Wirkung des K wird
durch die Kombination von AlK und AlCa nicht geändert, wie schon
im Bericht 1667 deutlich zeigen. Man kann sich nun die
Wirkung des K bei der Sauerstoffvergiftung so vorstellen:

Entweder übertragen Spuren von Kalium im Gegenstande zu den
Katalysatoren das Giftgas sehr leicht auf die Katalysatoren,
während der Reduktionsperiode eine bestimmte Menge an
Sauerstoff von einer Aktionskraft, die bei der Reduktion
leicht blockiert werden. Die letztere wahrscheinlichere
Einfluss der Aktivator für die Schaffung aktiver Zentren
auf verschiedenen Energieebenen sollen in einem späteren Teil
behandelt werden.

Fig. 9 zeigt den Einfluß des Methans. Als Ordinate in

7258

Fig. 8

- 14 -

7258

7258

Fig. 8

- 14 -

7259

der Kontakte dienen.) Reines Eisen wird, wie man sieht, verhältnismäßig wenig geschädigt (8 %), durch die Zugabe von Aluminiumoxyd steigt die Giftempfindlichkeit merklich bei 2½ - 3 % Al_2O_3 auf 60 % Schädigung. Höhere Al_2O_3 -Konzentrationen ändern nichts mehr. Kalium als Zuschlag macht das Eisen etwas giftunfester, ebenso das Calcium, und zwar Calcium mehr als Kalium, ohne jedoch in dem Maße Giftüberträger zu sein wie das Aluminium. Bei einem konstanten Aluminiumoxyd-Gehalt von etwa 2½ % wird durch Steigerung des Calcium-Zuschlages die giftübertragende Wirkung des Al nicht beeinflusst.

Fig. 8 bringt die Vergiftung durch Sauerstoff. Hier ist als Ordinate die Schädigung der Ammoniakausbeute in Prozent aufgetragen, die hervorgerufen wird dadurch, daß sich 0,01 % O_2 im Reaktionsgas befinden. Die schädigende Wirkung des Sauerstoffs auf das reine Eisen ist überraschenderweise gar nicht groß, sie beträgt etwa 2½ %. Auch Aluminium als Zuschlag ändert hieran nichts. Calcium als einziger Aktivator bringt die Schädigung etwa auf das Doppelte. Bei 1 % CaO hat dieser Effekt sein Maximum erreicht. Steigender Calciumgehalt bei einem konstanten Al-Gehalt wirkt sich nicht aus. Bringt man hingegen Kalium in den Kontakt, so steigert sich die Giftempfindlichkeit gegen Sauerstoff gegenüber dem reinen Eisen etwa auf das 5-fache, und zwar genügen bereits 0,01 % K_2O , um die Ammoniakausbeute um 13 % herabzusetzen, sofern 0,01 % O_2 im Reaktionsgas vorhanden sind. Diese stark schädigende Wirkung des K wird auch in der Kombination von AlK und AlCaE nicht geändert, wie schon die Tabellen im Bericht 1667 deutlich zeigen. Man kann sich nun die Wirkungsweise des K bei der Sauerstoffvergiftung so vorstellen:

Entweder übertragen Spuren von Kalium im Gegensatz zu den anderen Aktivatoren das Giftgas sehr leicht auf die Aktivzentren des Katalysators, oder das Kalium spielt bei dem Aufbau der aktiven Zentren während der Reduktionsperiode eine besondere Rolle, daß es Zentren schafft von einer Aktionskraft, die bei Sauerstoffzutritt besonders leicht blockiert werden. Die letztere wahrscheinlichere Deutung des Einflusses der Aktivatoren für die Schaffung aktiver Zentren verschiedenster Energiestufen sollen in einem späteren Bericht noch behandelt werden.

Fig. 9 zeigt den Einfluß des Methans. Als Ordinate ist die Schädigung

Zuschlagmenge
im Reaktionsgas für

die Kontakte

FeK, FeAl, FeAlCa

CaO

Al, 1/2, 3/4, 1 CaO

Al₂O₃

3%

4%

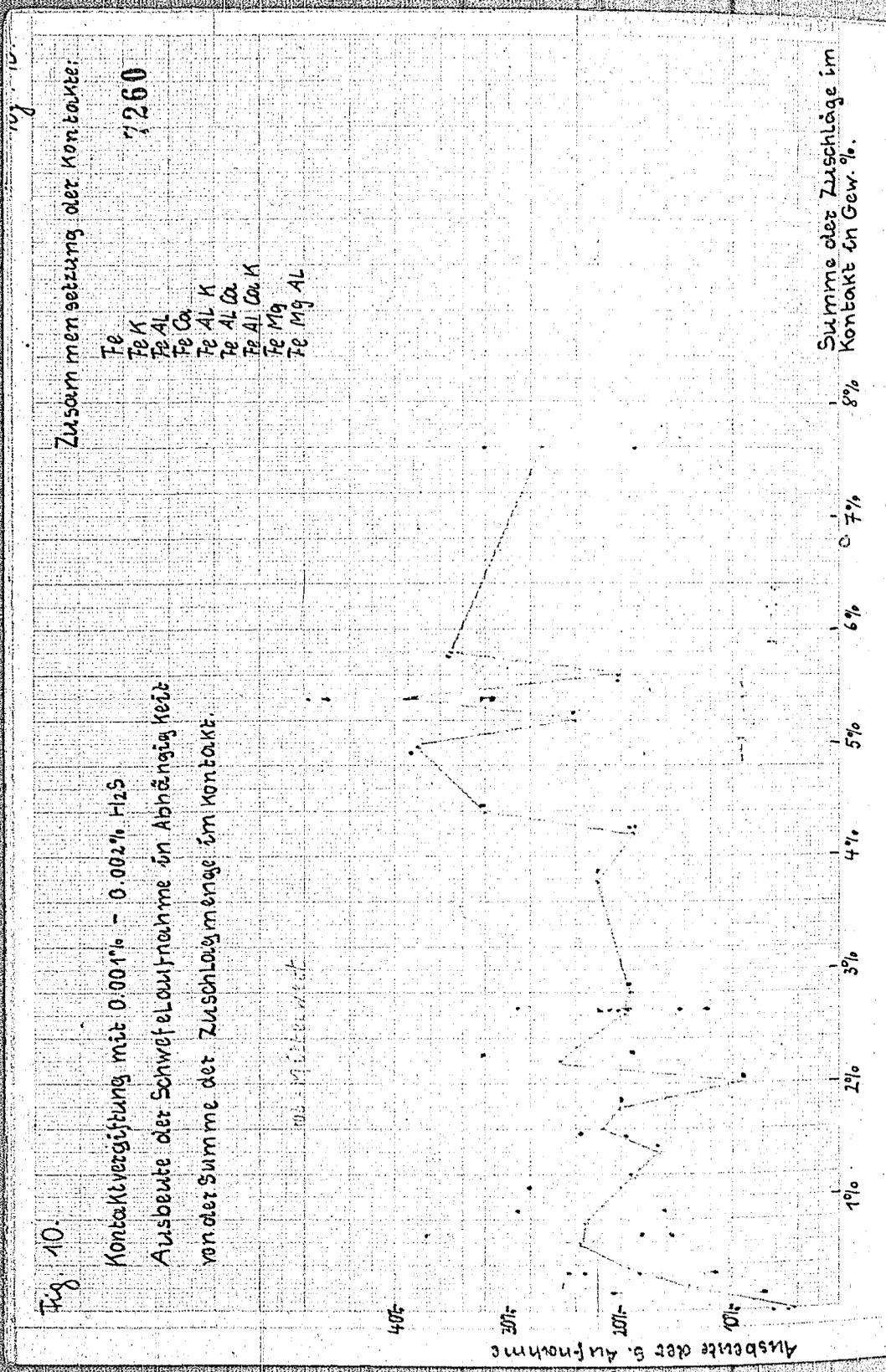
5%

Prozent Zuschlag im Kontakt

60

60

60



gung der NH₃-Ausbeute, die durch 1% des CH₄ im Gas her wird, aufgezeichnet. Man sieht, daß das reine Eisen etwa 2,5-fache des Partialdruckes des Methans geschädigt wird. Zuschlag von Ka, Ca, Al oder der Kombination der beiden mit steigendem Gehalt keine wesentliche Änderung dieses des Methans hervorrufen kann.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß in Bericht "Über Vergiftung" der Eindruck erweckt wird, als wenn die Kontakte leicht vergiftet würden. Die seinerzeit angegebene Ursache des Kaliums beruhte auf einem CO-Gehalt von 0,01% im Methan. Durch gesteigerte Reinigung des CH₄ mit Jod-Pentoxid wurde weggewonnen und festgestellt, daß keine Selektivität der Aktivität Methan vorliegt. Die nachstehende Tabelle 3 ist die korrigierte des Berichtes 1667 für die Methanvergiftung.

Kontakt Nr.	Zusammensetzung	Proz. Schädigung durch
559	Fe K	2,5
557	Fe Al K	2,3
29,9	Fe Al Ca K	2,2
1013	Fe Ca	2,4
350	Fe Al	2,3
1055	Fe Al Ca	2,2
1206	Fe Al Ca	2,2
560	Fe	2,4

Im ersten Teil dieses Berichtes wurde gezeigt, daß es die Zuschläge zum Kontakt durch den Schmelzvorgang ebe teilen, um einen gegen thermische Einflüsse zu erzielen. Für den Vorgang des Kontaktes wird diese Forderung nicht in dem gleichen Maße durch gender Versuch zeigt.

Es wurden miteinander verglichen: reines Eisen, einze Kontakt Fe Al Ca (1206) und ein mechanisches Gemisch au Al₂O₃ und CaS in der prozentualen Zusammensetzung des E. Alle drei Kontakte lagen in feingepulverter Form vor. Es aufgezeichnet als Abszisse die Versuchsdauer, als Ordinate niakausbeute. Man sieht, daß das reine Eisen nach einer felwasserstoffzufuhr recht bald stark geschädigt wird.

gung der NH_3 -Ausbeute, die durch 1 % des CH_4 im Gas hervorgerufen wird, aufgezeichnet. Man sieht, daß das reine Eisen etwa um das 2,5-fache des Partialdruckes des Methans geschädigt wird, daß ein Zuschlag von Ka, Ca, Al oder der Kombination der beiden letzteren mit steigendem Gehalt keine wesentliche Änderung dieses Einflusses des Methans hervorrufen kann.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß in Bericht 1667 in der Tabelle 4 "Methanvergiftung" der Eindruck erweckt wird, als ob kaliumhaltige Kontakte besonders leicht vergiftet würden. Die seinerzeit angenommene vergiftende Wirkung des Kaliums beruhte auf einem CO-Gehalt von 0,01 % in dem zum Versuch benutzten Methan. Durch gesteigerte Reinigung des CH_4 mit Jod-Pentoxyd wurde das CO weggenommen und festgestellt, daß keine Selektivität der Aktivatoren gegenüber Methan vorliegt. Die nachstehende Tabelle 3 ist die korrigierte Tabelle 4 des Berichtes 1667 für die Methanvergiftung.

Kontakt Nr.		Proz. Schädigung durch 1% CH_4
559	Fe K	2,7 %
557	Fe Al K	2,3
29,9	Fe Al Ca K	2,5
1013	Fe Ca	2,5
353	Fe Al	2,5
1055	Fe Al Ca	2,3
1206	Fe Al Ca	2,2
560	Fe	2,4

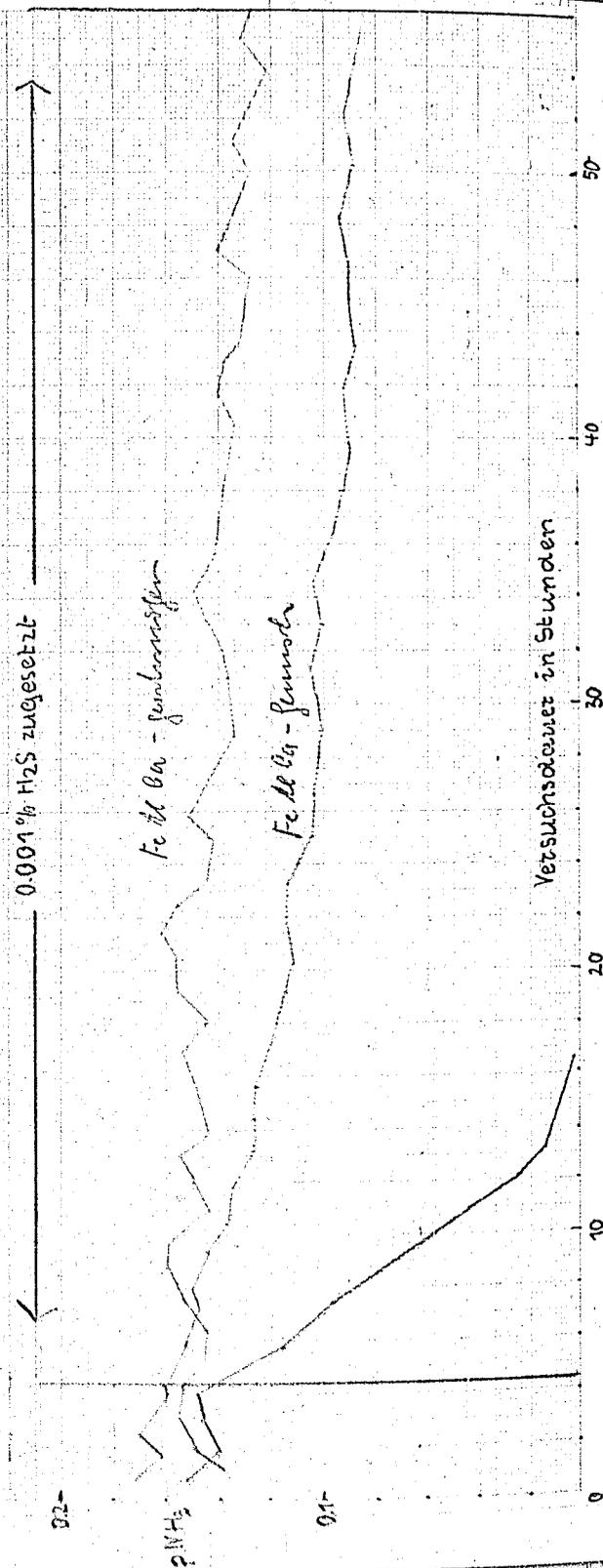
Im ersten Teil dieses Berichtes wurde gezeigt, daß es wichtig ist, die Zuschläge zum Kontakt durch den Schmelzvorgang sehr fein zu verteilen, um einen gegen thermische Einflüsse stabilen Kontakt zu erzielen. Für den Vorgang des Kontaktschutzes gegen Schwefel muß diese Forderung nicht in dem gleichen Maße erhoben werden, wie folgender Versuch zeigt.

Es wurden miteinander verglichen: reines Eisen, eingeschmolzener Kontakt Fe Al Ca (1206) und ein mechanisches Gemisch aus Fe_3O_4 , Al_2O_3 und CaS in der prozentualen Zusammensetzung des Kontaktes 1206. Alle drei Kontakte lagen in feingepulverter Form vor. In Fig. 11 ist aufgezeichnet als Abszisse die Versuchsdauer, als Ordinate die Ammoniakausbeute. Man sieht, daß das reine Eisen nach Einsatz der Schwefelwasserstoffzufuhr recht bald stark geschädigt wird bis zur völligen

geschmolzener Kontakte Fe 560
 100% Fe
 100% Fe
 100% Fe

Fig. 11

7262



- 16 -

Inaktivität. Der geschmolzene Kontakt ist, wie zu erwarten, widerstandsfähig. Das mechanische Gemisch verhält sich nicht raschenderweise nicht etwa wie reines Eisen, sondern ist Wirkungsweise mehr einem geschmolzenen Kontakt von mittlerer Festigkeit ähnlich. Man muß daher den Schluß ziehen, daß Schwefel von den Kontaktschlägen der Zutritt zu katalytischem Eisen schon dann verwehrt wird, wenn die mechanische Vermischung die Eisenkörner umhüllt. Eine möglichst innige Vermischung besonders bei hohen Temperaturen wird doch am besten durch die Auflösung der Kontakte erreicht.

Eine große Anzahl von Kontakten, die als Zuschläge Cu, Al und deren Kombinationen enthalten, wurden nach der Vergiftung auf ihren Schwefelgehalt analysiert. Es wurde die aufgenommene Schwefelmenge verglichen mit der Schwefelmenge, die in gasförmiger Form dem Kontakt zugeführt wurde. In Fig. 10 ist diese Aufschwefelung gegen die Summe der Zuschläge aufgetragen. Man sieht

- 1) daß die Ausbeute der Schwefelaufnahme in den meisten Fällen überschreitet und durchweg 20% beträgt.
- 2) ist zu erkennen, daß das reine Eisen den wenigsten Schwefel aufnimmt und daß mit steigender Zuschlagmenge die aufgenommene Schwefelmenge zunächst stark ansteigt bis zu einer Zuschlagmenge von 1%. Bei höheren Zuschlagmengen scheint die Schwefelaufnahme noch etwas zu erhöhen.

Zusammenfassend über die Vergiftung kann man folgendes sagen: Die Aktivatoren haben die Fähigkeit, den Sauerstoff an den Zentren des Eisens vergiften kann, wegen der hohen Affinität des Cu besonders befähigt hierzu. Eine mögliche Vergiftung durch Sauerstoff genügt schon zum Giftfang. Jedoch ist es über die Schmelze am besten zu erreichen.

Der Mechanismus der Sauerstoffvergiftung ist offenbar ein anderer. Die Aktivatoren schützen nicht gegen die Wirkung des Al, sowie ihre Kombination verhalten sich überhaupt indifferent während das Kalium die Giftwirkung um ein Vielfaches vermindert. Entweder kann das Kalium das Gift in seiner Wirkung aufheben.

Inaktivität. Der geschmolzene Kontakt ist, wie zu erwarten, sehr widerstandsfähig. Das mechanische Gemisch verhält sich aber überraschenderweise nicht etwa wie reines Eisen, sondern ist in seiner Wirkungsweise mehr einem geschmolzenen Kontakt von mittlerer Schwefelfestigkeit ähnlich. Man muß daher den Schluß ziehen, daß dem Schwefel von den Kontaktzuschlägen der Zutritt zu katalysierendem Eisen schon dann verwehrt wird, wenn diese nur durch mechanische Vermischung die Eisenkörnerchen umhüllen. Offenbar ist aber eine möglichst innige Vermischung besonders günstig und diese wird doch am besten durch die Auflösung der Zuschläge in der Schmelze erreicht.

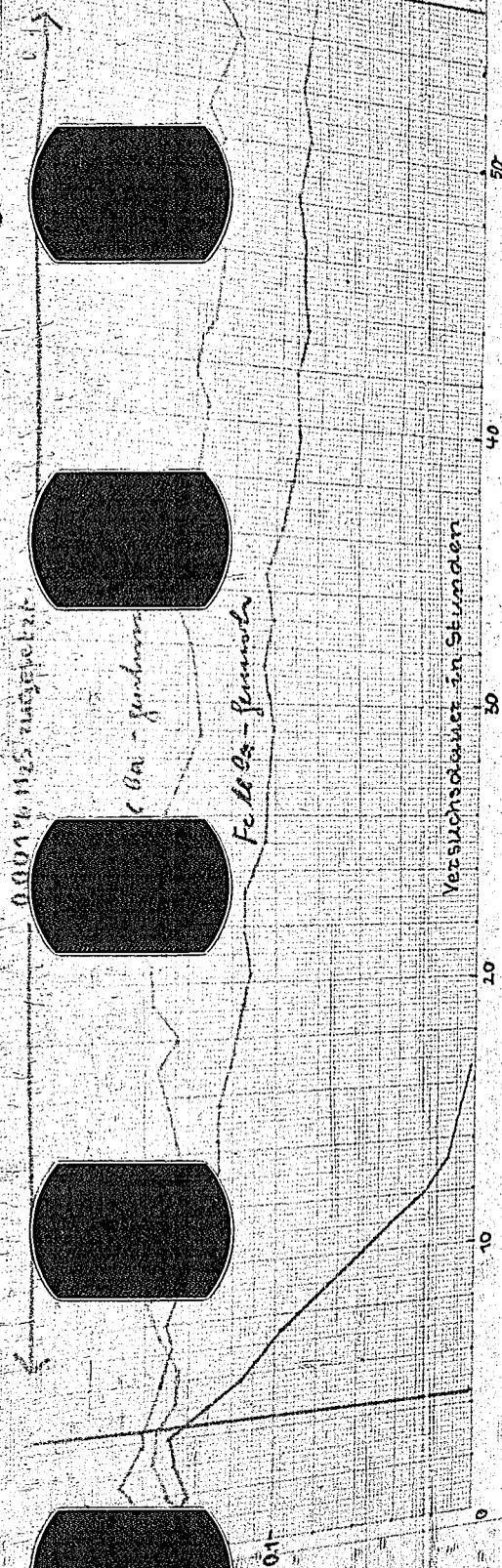
Eine große Anzahl von Kontakten, die als Zuschläge Ka , Al , Ca , Mg und deren Kombinationen enthalten, wurden nach der Vergiftung auf ihren Schwefelgehalt analysiert. Es wurde die aufgenommene Schwefelmenge verglichen mit der Schwefelmenge, die in gasförmigen Phasen dem Kontakt zugeführt wurde. In Fig. 10 ist diese Ausbeute der Schwefelaufnahme gegen die Summe der Zuschläge im Kontakt aufgetragen. Man sieht

- 1) daß die Ausbeute der Schwefelaufnahme 40 % nur in ganz wenigen Fällen überschreitet und durchweg 20 - 30 % beträgt.
- 2) ist zu erkennen, daß das reine Eisen den wenigsten Schwefel aufnimmt und daß mit steigender Zuschlagsmenge die aufgenommene Schwefelmenge zunächst stark ansteigt bis zu einer Zuschlagsmenge von 1 %. Bei höheren Zuschlagsmengen scheint sich die Schwefelaufnahme noch etwas zu erhöhen.

Zusammenfassend über die Vergiftung kann man folgendes sagen:

Die Aktivatoren haben die Fähigkeit, den Schwefel, bevor er aktive Zentren des Eisens vergiften kann, wegzufangen. Al und Ca sind besonders befähigt hierzu. Eine möglichst gute mechanische Vermischung genügt schon zum Giftfang. Jedoch ist dies über den Weg der Schmelze am besten zu erreichen.

Der Mechanismus der Sauerstoffvergiftung ist offenbar ein ganz anderer. Die Aktivatoren schützen nicht gegen dieses Gift. Ca und Al , sowie ihre Kombination verhalten sich überhaupt indifferent, während das Kalium die Giftwirkung um ein Vielfaches verstärkt. Entweder kann das Kalium das Gift in Sauerstoff auf das Eisen leicht-



7264

- 17 -

ter übertragen, oder dem Kalium ist eine besondere Rolle bei dem Aufbau der aktiven Zentren zugewiesen, und zwar Zentren von solcher Energiestufe, die bei Sauerstoffgegenwart besonders leicht blockiert werden. Diese Eigenschaften des Kaliums sollen in einem späteren Bericht erörtert werden.

Zusammenfassung:

- 1) Untersuchungen von NH_3 -Kontakten der Zusammensetzung Fe, FeK, FeCa, FeAl, FeMg, FeAlCa, FeAlK und FeAlCaK nach der Hahn'schen Emaniermethode ergaben:
 - a) Die Erhitzungsdiagramme der reduzierten Kontakte stehen in guter Übereinstimmung mit dem katalytischen Verhalten. Das Al hat in erster Linie die Eigenschaft, die Kontakte gegen Sinterung zu schützen. Magnesium hat die gleiche Eigenschaft.
 - b) Der Verlust der Aktivität durch Erhitzung auf 600° ist nicht an Kornvergrößerung durch Rekristallisation gebunden, sondern wird hervorgerufen durch den Vorläufer der Rekristallisation, nämlich das Ausheilen der Gitterstörungen (Lockerstellen). Röntgenuntersuchungen der Kontakte stehen hiermit in Übereinstimmung.
 - c) Bei Al- oder Mg-haltigem Kontakt findet die Ausheilung der Gitterstörungen erst bei höheren Temperaturen statt.
 - d) Die inneren Oberflächen der verschiedenen Kontakte sind nicht sehr unterschiedlich. Zwar haben die aktivsten Kontakte auch die größten Oberflächen, jedoch ist die katalytische Aktivität von der Größe der Oberfläche nur untergeordnet abhängig.
- 2) Die Vergiftungserscheinungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:
 - a) Beim Vergiftungsvorgang durch Schwefel wirken alle Zuschläge (Al, Ca und K) als Giftfänger. Vornehmlich der Ca-Zusatz erhöht diese Eigenschaft. Selbst eine mechanische Vermischung mit den Oxyden (Umhüllung der Kontaktkörner) bietet bereits einen ganz beträchtlichen Giftschutz.
 - b) Bei der Vergiftung durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Verbindungen verhalten sich Al und Ca nur als schwache Giftüberträger. Kalium ist für dieses Gift ein sehr starker Überträger. Die üblichen Kontaktzuschläge bieten keinen Schutz gegen Sauerstoff.

7266

- 19 -

- c) Beim Auftreten großer Mengen PH_3 wirkt Al als starker Giftüberträger. Ca und K sind schwache Giftüberträger.
- d) Methan schwächt die Ammoniakausbeute um das 2 - 3-fache seines Partialdruckes. Die Wirkung ist gleich beim reinen Eisen und bei Gegenwart der einzelnen Aktivatoren resp. ihrer Kombination.

Peters

Diese Arbeit wurde ausgeführt in den Jahren 1942/43 im Physikalischen Labor. des Ammoniaklaboratoriums Oppau.

Herrn Dr. Peters z. Verbleib

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. *1728*
16.2.1944

7267

Dr. Peters.

Über den Einfluß der Zuschläge im Ammoniakkontakt auf
die Anzahl und die Energiehöhe der aktiven Stellen.

*S' 40
IA-7353
(2)* *St. 10/17/1353 (2)*

Über den Einfluß der Zuschläge im Ammoniakkontakt auf die Anzahl und die Energiehöhe der aktiven Stellen.

gez. G. Wietzel

Übersicht

Der in technischer Hinsicht so bedeutungsvollen und in ihrer wissenschaftlichen Aufklärung interessanten Synthese des Ammoniaks im Katalysator sind viele Untersuchungen gewidmet worden. Nach Erstellung der Möglichkeit, die Ammoniakbildung aus sehr reinen Ausgangsgasen zu untersuchen, ergab sich der Ausblick, an diesem Fall der Katalyse, der trotz seiner Zusammensetzung aus mehreren Einzelvorgängen ein gegenüber manchen anderen komplizierten katalytischen Reaktionen verhältnismäßig übersichtliches Modell darstellt, die Gesetzmäßigkeiten dieser Synthese unter sauberen Bedingungen zu studieren. Deshalb soll unter übersichtlichen Bedingungen eine Reihe von Arbeiten über die Ammoniak-Reaktion durchgeführt werden, um die Einflüsse gebräuchlicher und ungewöhnlicher Aktivatoren, der gasförmigen Kontaktgifte, des physikalischen Zustandes des Kontaktes, der einzelnen kinetischen Vorgänge usw. mit möglichst vielseitigen chemischen und physikalischen Methoden zu klären. Das Ziel ist:

- 1) Dem Praktiker des Betriebes Hinweise zu geben zur Förderung seiner Produktion und ihm Aufklärung beobachteter Erscheinungen zu liefern.
- 2) Weitere Erkenntnis und Material zusammenzutragen zu dem Ziel jeder katalytischen Forschung, der Aufstellung einer auf weiter Grundlage gültigen "katalytischen Theorie".

Vorliegender Labor-Bericht bringt:

Unter Berücksichtigung der bekannt gewordenen experimentellen und theoretischen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der

7268

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

16.2.1944
Dr. Po/Br.

Über den Einfluß der Zuschläge im Ammoniakkontakt auf
die Anzahl und die Energiehöhe der aktiven Stellen.

gez. G. Wietzel

Übersicht

Der in technischer Hinsicht so bedeutungsvollen und in ihrer wissenschaftlichen Aufklärung interessanten Synthese des Ammoniaks im Katalysator sind viele Untersuchungen gewidmet worden. Nach Erstellung der Möglichkeit, die Ammoniakbildung aus sehr reinen Ausgangsgasen zu untersuchen, ergab sich der Ausblick, an diesem Fall der Katalyse, der trotz seiner Zusammensetzung aus mehreren Einzelvorgängen ein gegenüber manchen anderen komplizierten katalytischen Reaktionen verhältnismäßig übersichtliches Modell darstellt, die Gesetzmäßigkeiten dieser Synthese unter sauberen Bedingungen zu studieren. Deshalb soll die Ammoniak-Reaktion unter übersichtlichen Bedingungen eine Reihe von Arbeiten über gebräuchlicher und ungewöhnlicher Aktivatorer, der gasförmigen Kontaktgifte, des physikalischen Zustandes des Kontaktes, der einzelnen kinetischen Vorgänge usw. mit möglichst vielseitigen chemischen und physikalischen Methoden zu klären. Das Ziel ist:

- 1) Dem Praktiker des Betriebes Hinweise zu geben zur Förderung seiner Produktion und ihm Aufklärung beobachteter Erscheinungen zu liefern.
- 2) Weitere Erkenntnis und Material zusammenzutragen zu dem Ziel jeder katalytischen Forschung, der Aufstellung einer auf weiter Grundlage gültigen "katalytischen Theorie".

Vorliegender Labor-Bericht bringt:

Unter Berücksichtigung der bekannt gewordenen experimentellen und theoretischen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der

7269

- 2 -

Ammoniak-Synthese wurden für Kontakte, die mit den Zuschlägen Al, Ca, K und deren Kombinationen aktiviert worden waren, kinetische Größe wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie, Anzahl und Energiehöhe der aktiven Stellen ermittelt. Es wurde für die einzelnen Kontakte festgestellt, wie ihre Aktivität aus obigen Größen zustande kommt. Kalium ist die Zuschlagskomponente, die sehr aktive Zentren aufbaut.

Ferner wurde untersucht wie sich Anzahl und Energiehöhe der aktiven Zentren ändern, wenn die Kontakte durch Vergiftung mit Sauerstoff oder durch Sinterung geschädigt worden sind.

Für die sauerstoffhaltige Synthese im Frischgas wurde der Unterschied im Verhalten einiger Kontakte verglichen, wenn sie einerseits drucklos, andererseits unter 225 Atm. arbeiten.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese am Katalysator sind viele Untersuchungen angestellt worden. Es sei besonders hingewiesen auf folgende Zusammenfassungen und Einzelarbeiten E. Einecke Abg. d. anorg. Chem. 1935 IV B 717. W. Frankenburg Z. Electrochem. 39, 1933; 45, 97 und 269. Kröger Z. anorg. allg. Chem. 205, 269, 206; 209. B. Emmet und Brunauer J. Am. Chem. Soc. 55, 1738. Ebenso ist die Zerfallreaktion des NH_3 Gegenstand zahlreicher Forschungen gewesen, deren Ergebnisse ihrerseits wieder viele Hinweise für die Kinetik der Synthese gegeben haben. Hier seien genannt: Mittasch, Kuss und Emert. Z. Electrochem. 34; 829. Hinshelwood und Burk J. Chem. Soc. 127, 1925, 1105. G. M. Schwab und Schmidt Z. f. phys. Chem. B 3; 237, ZS Electrochemie 9, 1929; 605.

Fest steht, daß die Bildung des Ammoniaks am Katalysator sich aus einer Anzahl von Elementarreaktionen zusammensetzt, die mit dem Adsorptionsvorgang der Gase beginnt. Unter Berücksichtigung der bekannten gewordenen experimentellen und theoretischen Gesichtspunkte ist es am wahrscheinlichsten, daß der Stickstoff nach der Adsorption in einen aktivierten Zustand übergeht, wahrscheinlich eine Art Fe-Nitrid sich bildet, wodurch die nachfolgende Wasserstoffanlagerung über ein Metall-Imid, resp. Metall-Amid ermöglicht wird. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß es bisher nicht gelang, dieses Fe-Nitrid nachzuweisen und daß dieses auch nur bei Drucken von einigen 1000 Atm. beständig sein soll.^{x)} Auch der Wasserstoff geht wahrscheinlich über einen adsorbierten in einen aktivierten Zustand über, bevor er sich an der Reaktion beteiligt. Darauf deutet schon das bekannte Bestreben des Wasserstoffs, als Proton in die Metallgitter der Elemente der Übergangsreihen (Pt-Gruppe) sich einzulagern. Ferner deutet daraufhin die Tatsache, daß durch Fe-Katalysatoren die Umwandlung von Para- in Ortho-Wasserstoff beschleunigt wird.^{xx)} Der letzte Vorgang der Synthese ist die Desorption und der Abtransport des fertig gebildeten Ammoniaks. Der quantitative Verlauf dieser Einzelvorgänge und ihr Anteil am Energiebedarf der Bruttoreaktion

x) Emmet u. A. J. Am. chem. Soc. 52, 1930; 1456.

xx) Emmet und Harknes J. Am. chem. Soc. 54; 403 Bonhoeffer u. Harteck Z. phys. Chem. B, 4; 113.

ist jedoch noch nicht sichergestellt. Die Vorgänge selbst laufen ab an den "aktiven Zentren" des Kontaktes^{x)}. Diese sind topologisch ausgezeichnete Punkte an der den Gasen zugänglichen Oberfläche der Fe-Kristallite. Die Ansicht, daß die aktiven Stellen am Kontakt identisch sind mit den Gitterstörungen bzw. Lockerstellen, die bei der Reduktion des Fe aus dem Fe_3O_4 entstehen, wurde erhärtet durch Versuche, die mittels der Hahn'schen Emaniermethode angestellt wurden. (Siehe Bericht Ann.Labor. 1727).

Die vorliegende Untersuchung diente weniger dem Zwecke, den Reaktionsmechanismus der Einzelvorgänge der NH_3 -Synthese aufzuklären, als der Aufgabe, zu erfassen, in welcher Weise die verschiedenen Aktivatoren im Kontakt sich auf den Bruttovorgang der Synthese und dessen Energiebedarf auswirken. Es wurde festgestellt, wie die verschiedenen Kontaktzuschläge die Reaktionsgeschwindigkeit der NH_3 -Bildung ändern und wie die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten verläuft. Aus Letzterem wurde der Energiebedarf der Gesamtreaktion, die "scheinbare" Aktivierungsenergie, errechnet und aus diesen Daten Aussagen über die Anzahl und die Energiehöhe der aktiven Zentren gemacht. Die Untersuchungen wurden bei druckloser Synthese mit reinsten Ausgangsgasen sowie bei Zusatz von Sauerstoff als Giftgas durchgeführt. Auch wurde das Verhalten einiger Kontakte unter Druck von obigem Gesichtspunkt aus geprüft. Die Versuche zur drucklosen Synthese wurden durchgeführt in der schon mehrfach beschriebenen Apparatur (siehe Bericht Nr. 1652) zur Untersuchung der NH_3 -Katalyse mit höchst gereinigten Ausgangsgasen. Die Strömungsgeschwindigkeit des durch Cracken von NH_3 erhaltenen Reaktionsgases betrug 15 ltr./Std.; die Kontaktmenge 3 g oder etwa 1 cm^3 . Die Korngröße lag zwischen 1 und 3 mm. Die untersuchten Kontakte und ihre Zusammensetzung sind in Tabelle 1 angeführt.

x) H.S. Taylor Z.f. Electrochem. 35, 1929; 542
Almquist J. Am. chem. Soc. 48; 2814.

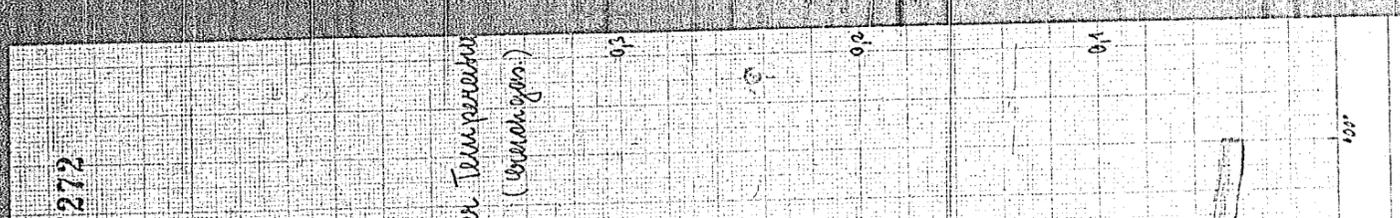
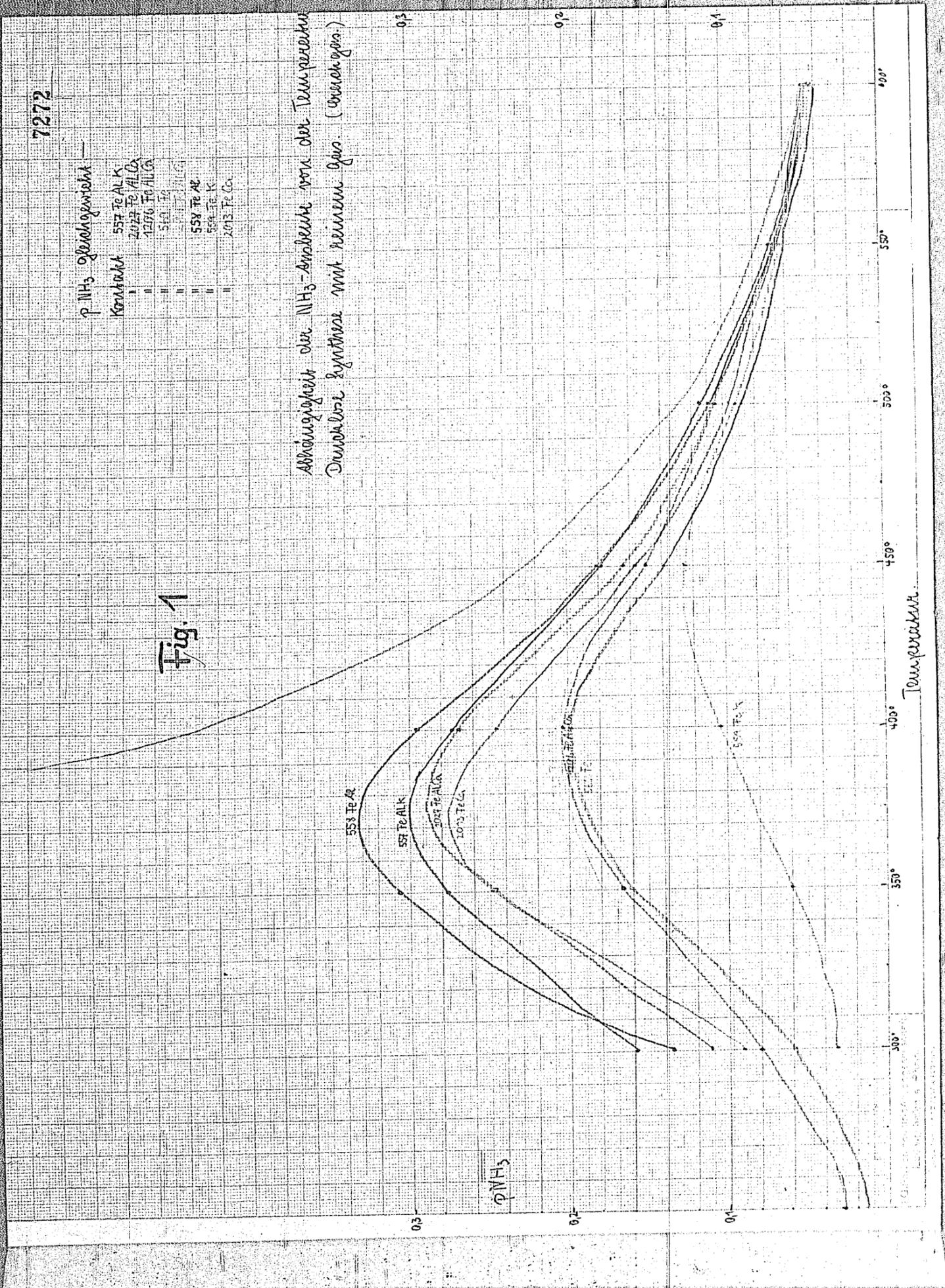
7272

ρ NH₃ Gleichgewicht

Kontak	557 Fe ALK
"	2027 Fe ALCA
"	1276 Fe ALCA
"	557 Fe
"	557 Fe ALG
"	558 Fe AL
"	558 Fe K
"	2013 Fe Co

Abhängigkeit der NH₃-Anzahl von der Temperatur
 Durchläufe Synthese mit reinem Gas (Vorgang)

Fig. 1



3. 17. 1927

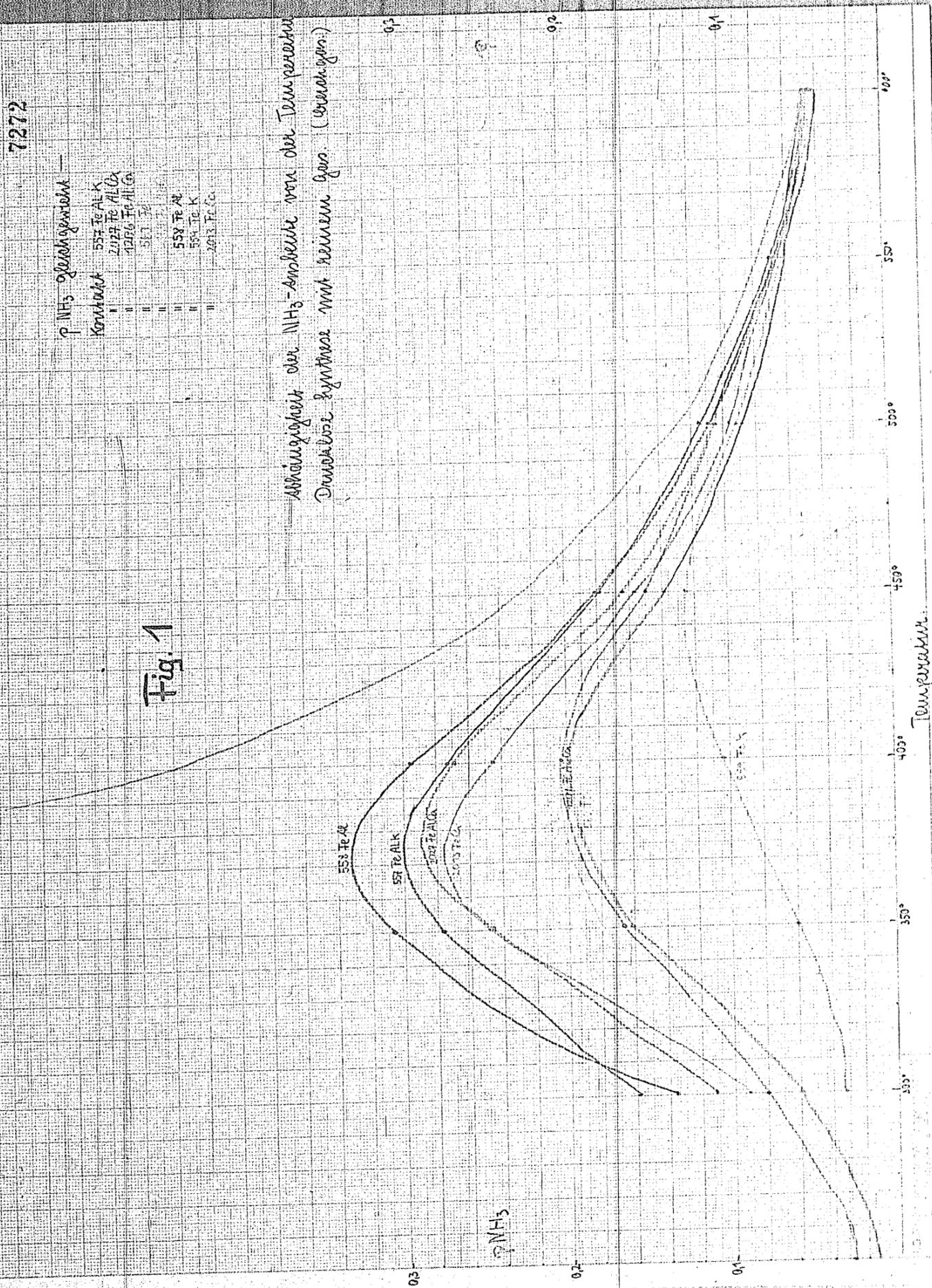
7272

P_{NH_3} Gleichgewicht

Kontakkt	553 Fe ALK
"	2027 Fe ALG
"	2026 Fe ALG
"	553 Fe ALK
"	553 Fe ALK
"	553 Fe ALK
"	2027 Fe ALG

Abhängigkeit der NH_3 -Anleihe von der Temperatur
 Durchlässe Synthese mit reinem Gas (Verdungen)

Fig. 1



F

Fig. 1

7273

- 5 -

Tabelle 1.

Gewichtsprozentuale Zusammensetzung der Kontakte in unreduziertem Zustand.

		Fe	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
Fe	560	72,5	--	--	--
Fe K	559	71,8	--	--	1,01
Fe Ca	2013	72,8	--	1,21	--
Fe Al	558	70,2	2,67	--	--
Fe Al Ca	1206	66,6	3,76	3,80	--
Fe Al Ca	2027	71,73	2,44	1,62	--
Fe Al K	557	69,5	2,54	--	0,98
Fe AlCaK	29,9	68,1	2,55	2,46	0,35

Es wurde nun festgestellt, welche Menge Ammoniak die einzelnen Kontakte in dem Temperaturbereich von 300-600° darzustellen vermögen. Das Ergebnis findet sich in Figur 1. Hier ist aufgetragen als Abszisse die Menge Ammoniak in Prozent und als Ordinate die zugehörige Reaktionstemperatur. Ferner findet sich in dem Diagramm der Verlauf des Ammoniakgleichgewichtes für die angegebenen Temperaturen bei Atmosphärendruck. Man sieht, daß bei den verschiedenen Kontakten die Ammoniakmenge dem Gleichgewicht zustrebt, dieses aber selbst bei einer Temperatur von 600° noch nicht völlig erreicht. Besonders bei niedrigen Temperaturen ist das katalytische Vermögen der Kontakte sehr unterschiedlich. Zwischen 350 und 400° haben manche Kontakte wie z.B. KAl, FeAlK und FeAlCa ein ziemlich ausgeprägtes Maximum. Oberhalb dieses Maximums gleichen sich die Ausbeuten dem Gleichgewicht immer mehr an; bei 450°, einer Reaktionstemperatur, die aus Gründen der Praxis am meisten interessiert, sind die Unterschiede in der Ammoniakausbeute bei den einzelnen Kontakten nicht mehr so groß.

Nun soll aus diesen festgestellten prozentualen Ammoniakausbeuten die Reaktionsgeschwindigkeit für die NH_3 -Synthese errechnet werden. Versuche, eine Gleichsetzung aufzustellen, die die Ammoniaksynthese beschreibt, sind ausgeführt worden von Benton^{x)}, ferner von Temkin und Pyshev^{xx)}, sowie Russow und Roiter^{xxx)}. Eine Zusammenstellung findet sich bei W.A. Roiter, Journ. phys. Chem. (russisch), 14, 1229-4 (1940). Diese zum größten Teil aus empirischen Daten aufgestellten Gleichungen berücksichtigen auch den Einfluß des Druckes der Reaktionsteilnehmer. Unter der Voraussetzung, daß die Reaktion nach der 1. Ordnung verläuft, kann man für die Bildungsgeschwindigkeit des NH_3 folgende Gleichung ansetzen:

$$1) \quad \frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} - k_2 (\text{NH}_3)$$

Beim Gleichgewicht gilt $k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} = k_2 (\text{NH}_3)_{\text{Gl.-Gew.}}$

Hieraus berechnet sich

$$k_2 = \frac{k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5}}{(\text{NH}_3)_{\text{Gl.-Gew.}}}$$

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} - k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} \cdot \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_3)_{\text{Gl.gew.}}}$$

Da H_2 und N_2 bei Atm.-Druck praktisch konstant bleiben, ist

$$k' = k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5}$$

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k' \left(1 - \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_3)_{\text{Gl.gew.}}} \right)$$

x) Ind. Eng. Chem. 19, 494 (1927)
 xx) J. phys. Chem. 13, 851 (1939)
 xxx) J. phys. Chem. II, 390 (1938)

Integriert ergibt sich:

$$2) \quad k' \cdot t = \ln \frac{1}{1-x} \quad \text{wobei } x = \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_3)_{\text{Gl.gew.}}}$$

Wenn man bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit arbeitet wie in unserem Falle, kann t in die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante hineingenommen werden.

$$3) \quad K = \ln \frac{1}{1-x}$$

K ist die "prozentuale Ammoniakausbeute" d.h. das Verhältnis von Ammoniakkonzentration im Ausgangsgas zur Ammoniakkonzentration beim Gleichgewicht. t ist die Strömungsgeschwindigkeit.

Temkin und Pyshev^{x)} stellen folgende Gleichung auf

$$4) \quad \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1,5}}{p_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}^{1,5}}{p_{\text{H}_2}}$$

Integriert:

$$5) \quad k = - \frac{1/2 p_{\text{H}_2}^{1,5}}{t} \ln(1-x^2)$$

Da Strömungsgeschwindigkeit und H_2 -Druck praktisch konstant sind, werden diese in die Geschwindigkeitskonstante K hineingenommen.

$$6) \quad K = \ln \frac{1}{1-x^2}$$

Die beiden Gleichungen 3 und 6 unterscheiden sich dadurch, daß die prozentuale Ammoniakausbeute einfach oder im Quadrat auftritt. Man kann die Richtigkeit beider Gleichungen prüfen durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit t , denn nach Gleichung 2 und 5 muß die er-

x) Temkin und Pyshev, Journal phys.Chem.Russ. 13, 851; 1939.