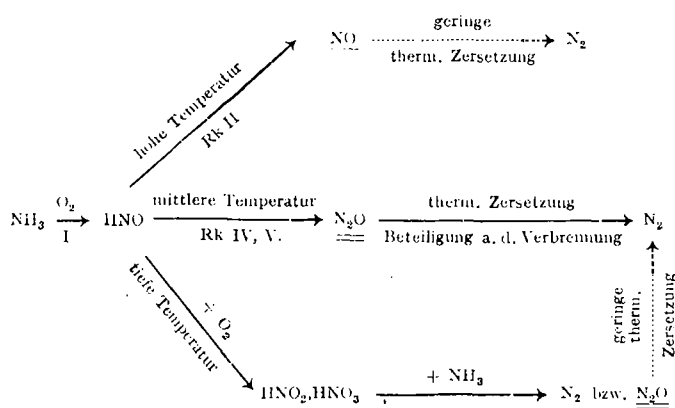


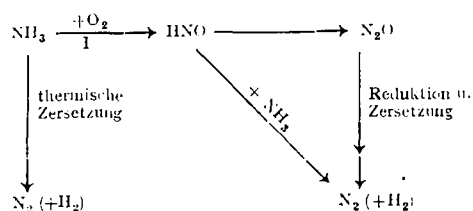
Das Zwischengebiet, das bei Molverhältnissen  $O_2/NH_3 = 0,75-1,25$  liegt, ist kinetisch sehr interessant. Neben Stickstoff bilden sich hier wachsende Mengen Stickoxyd (vgl. Bild 6, „Idealer“ Verlauf, Reduktions- und Oxydationszone).

Die oben geschilderten Vorgänge können durch den von mir beschriebenen Mechanismus der schnell verlaufenden katalytischen Prozesse gedeutet werden.

Schema für die Oxydationszone ( $O_2/NH_3 > 1,9$  (bzw.  $> 1,25$ ))



Schema für die Reduktionszone:  $O_2/NH_3 < 1,0$  (bzw.  $< 0,75$ )



Die technische Durchführung der Ammoniakoxydation zu Stickoxyd-Salpetersäure wurde durch die Arbeiten von *Wilhelm Ostwald* während der Zeit von 1900–1913 eingeleitet<sup>34)</sup>. Im Polytechnischen Institut zu Riga konnte ich bei seinen Schülern, gewissermaßen in *Ostwalds* Atmosphäre, meine Chemielaufbahn beginnen. So bedeutet es für mich eine besondere Genugtuung, einige Beiträge zur Klärung des durch seine Vielseitigkeit so verwickelter Prozesses der Ammoniakoxydation gegeben zu haben.

Bemerkung nach der Korrektur; Demnächst erscheint im Bull. Soc. chim. France, Paris, meine Arbeit über die Oxydation von Blausäure und Dicyan, in welcher auch einige Spezialfragen der Ammoniakoxydation als katalytisch schnell verlaufender Prozeß behandelt werden. Ferner werden in meiner Arbeit „Über die Diffusion von Gasen“, die in der Z. Elektrochemie erscheint, Gleichungen entwickelt, die den Diffusionskoeffizienten verschiedener Gase zu berechnen erlauben; somit kann die Absolutgeschwindigkeit der schnell verlaufenden Reaktionen genauer abgeschätzt werden. Es werden die Diffusionskoeffizienten für eine Reihe von Gasen angegeben. Z. B. beträgt der Diffusionskoeffizient von Ammoniak und Sauerstoff bei 1000° C 3,13 cm<sup>2</sup>/sec. und in Luft 2,92 cm<sup>2</sup>/sec. Die entsprechenden reduzierten Koeffizienten betragen 0,670 bzw. 0,626 cm<sup>2</sup>/sec. Die bei meinen Kapillarenversuchen bei 1100° C experimentell gefundenen Stickoxyd-Ausbeuten liegen sehr nahe an den theoretisch berechneten, wenn man bei der Berechnung die neu ermittelten Diffusionskoeffizienten zu Grunde legt.

Eingegangen am 2. Januar 1950.

[A 261]

<sup>34)</sup> Chemiker-Z. 27, 457 [1903]; 37, 563 [1913]; USA-Pat. 858904 (1902) Brit. Pat. 8300 (1902) Franz. Pat. 317544 und Schweiz. Pat. 25881; Deutsche Patente wurden diesem Pionierverfahren versagt. — Die älteste Ammoniak-Oxydationsanlage nach *Ostwald* war in Herne-Sodingen (Westfalen) bis 1930 in Betrieb, und zwar in dem Mont-Cenis-Stickstoffwerk (bekannt durch sein Ammoniak-Syntheseverfahren). Der Zufall wollte es, daß ich meine zweite halbertechnische Anlage zur Blausäuresynthese durch Verbrennung von Ammoniak in Gegenwart von Methan dort selbst ausführen sollte, um die bei der Tieftemperaturzerlegung des Kokereigases anfallende Methan-Fraktion zu erproben. Dabei wurden teilweise Einrichtungen der *Ostwald*-Apparatur benutzt, die nunmehr statt von Stickoxyd von Blausäure durchströmt wurden. Mehrere Reihen von kleinen *Ostwald*-Verbrennungselementen, schon ihrer Platinbänder beraubt, standen noch da, waren jedoch kurz zuvor durch einen Ofen mit Platinnetz ersetzt. 1931 wurde die *Ostwald*-Anlage abmontiert bzw. verschrottet.

## Zuschrift

### Untersuchung der Osotriazolbildung mit Hilfe von p-<sup>82</sup>Bromphenylhydrazin

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl. chem. H. GRISEBACH und Dr. K. SCHMEISER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Aus d-Glukose-phenylosazon entsteht beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Kupfersulfat das Phenyl-d-glukose-osotriazol<sup>1)</sup>. Analog verhalten sich andere Zucker-phenylosazone<sup>2)</sup>. In allen Fällen wird dabei Anilin abgespalten. Auch aus d-Glukose-p-bromphenylosazon (I) bildet sich beim Erwärmen mit Kupfersulfat in wäßrigem Isopropylalkohol das p-Bromphenyl-d-glukose-osotriazol (VII) unter Abspaltung von p-Bromanilin. Mit Hilfe von p-<sup>82</sup>Bromphenylhydrazin wurde nun untersucht, ob das p-Bromanilin

aus dem an C<sub>1</sub> oder an C<sub>2</sub> der Glukosekette haftenden p-Bromphenylhydrazin-Rest stammt.

p-<sup>82</sup>Bromphenylhydrazin wurde 2 h mit d-Glukose-p-bromphenylosazon in wäßrigem Dioxan (pH = 4,2, mit Essigsäure eingestellt) gekocht, wobei etwa 22% des radioaktiven p-Bromphenylhydrazins mit dem inaktiven Material austauschte. Die Radioaktivität ist nun nicht gleichförmig auf beide p-Bromphenylhydrazin-Reste in III verteilt, sondern an C<sub>1</sub> sind etwa 75% und an C<sub>2</sub> 25% der Aktivität gebunden, d. h. der an C<sub>1</sub> sitzende p-Bromphenylhydrazin-Rest hat schneller ausgetauscht als der an C<sub>2</sub> haftende<sup>3)</sup>. Dieses Verhältnis ergab sich durch den folgenden Abbau: III wurde mit heißer Natriumperjodat-Lösung zu dem Pyrazolon IV (1-p-Bromphenyl-4-p-Bromphenylazo-pyrazolon-5) oxydiert<sup>4)</sup>, das bei der reduzierenden Spaltung mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure p-Bromanilin (V) liefert.

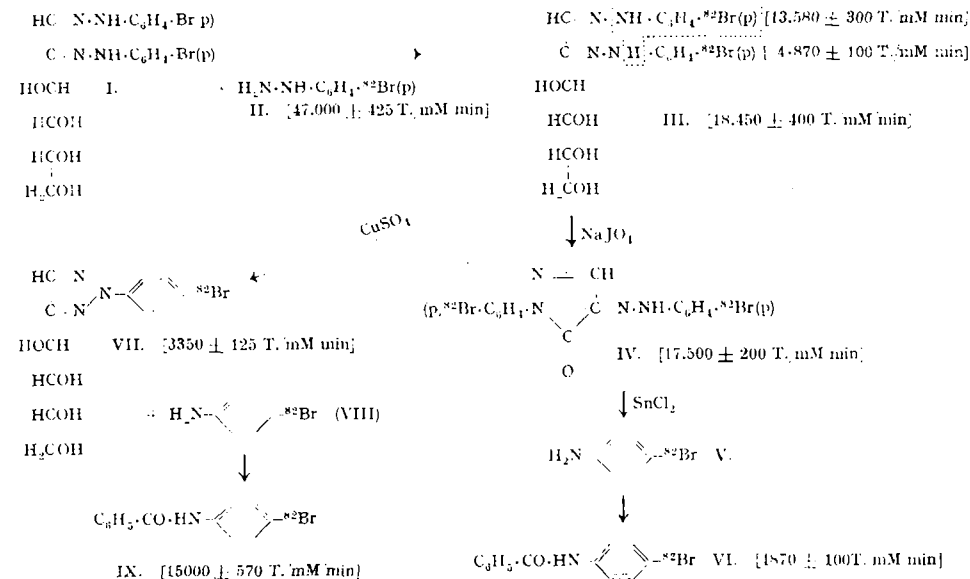
Dieses stammt aus dem ursprünglich an C<sub>2</sub> haftenden p-Bromphenylhydrazin-Rest. Es wurde zwecks Umkristallisation bis zur konstanten Aktivität in Benzoyl-p-bromanilin (VI) übergeführt. Als nun die Osotriazol-Bildung aus III durch Erhitzen mit Kupfersulfat in wäßrigem Isopropanol vollzogen wurde, erhielt man ein p-<sup>82</sup>Bromphenylglukoseosotriazol (VII), dessen Aktivität mit der des an C<sub>1</sub> haftenden p-Bromphenylhydrazin-Restes in III korrespondierte. Die Aktivität des abgespaltenen p-<sup>82</sup>Bromanilins (VIII) (als Benzoyl-p-bromanilin IX gemessen) entsprach der des an C<sub>2</sub> in III befindlichen p-Bromphenylhydrazin-Restes. Dadurch ergibt sich eindeutig, daß bei der Osotriazol-Reaktion die Abspaltung von p-Bromanilin im Sinne der in III angegebenen gestrichelten Linie erfolgt, d. h. das abgespaltene p-Bromanilin stammt aus dem an C<sub>1</sub> haftenden p-Bromphenylhydrazin-Rest.

Eine ausführliche Darstellung einschließlich einer Diskussion über die Ringformen von I wird an anderer Stelle gegeben werden.

Der Fa. Frieseke & Hoepfner in Erlangen-Bruck danken wir für die Überlassung eines Strahlungsmessgerätes FH 41.

Eingeg. am 27. November 1950.

[A 314]



<sup>1)</sup> R. M. Hann u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 66, 735 [1944].

<sup>2)</sup> W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, ebenda 67, 939 [1945]; 68, 1766 [1946]; 69, 1050, 1461 [1947]; C. S. Hudson, J. Org. Chemistry 9, 470 [1944].

<sup>3)</sup> Bei den Formeln sind die gemessenen Aktivitäten in Teilchen pro Millimol pro min angegeben.

<sup>4)</sup> P. Karrer u. K. Pfähler, Helv. chim. Acta 17, 766 [1934]. Vgl. E. Char-gaff u. B. Magasanik, J. Amer. chem. Soc. 69, 1459 [1947].