

mittelbarer Nähe der Katalysatoroberfläche unmeßbar klein. Daher ist hier die Diffusion von Sauerstoff durch ein Gasgemisch aus Stickstoff, Wasserdampf, Ammoniak und u. U. Wasserstoff geschwindigkeitsbestimmend.

Bei den in Betracht kommenden Temperaturen werden Katalysatoren, wie Nickeloxyd, Eisenoxyd, Eisenwismuthoxyd u. a. trotz Vorhandensein des Sauerstoffs im Ausgangsgemisch schon am Anfang des Prozesses reduziert. Fügt man Kohlensäure zum Gasgemisch hinzu, so wird sie sehr schnell zu Kohlenmonoxyd bzw. zum Teil zu Methan reduziert. In zahlreichen Versuchen wurde von mir die Anwesenheit von Wasserstoff neben Sauerstoff in der von der Katalysatoroberfläche etwas entfernten Gasphase (besonders bei der oxydativen Blausäure-Synthese) festgestellt. Zu den zahlreichen Trugschlüssen in der Literatur, die auf Nichtberücksichtigung dieser Reduktionszone an der Katalysatoroberfläche beruhen, werde ich gelegentlich Stellung nehmen.

Leitet man ein Gemisch aus 7% Sauerstoff, 13% Ammoniak und 80% Stickstoff mit einer linearen Geschwindigkeit $v_0 = 100 \text{ cm/sec.}$ durch ein Bündel leicht zusammengepreßter Nickelnetze bei $1100-1200^\circ \text{ C}$, so wird der Sauerstoff an den ersten Netzen schnell verbraucht und das noch unzersetzt gebliebene Ammoniak an weiteren Netzen zum Teil gespalten. Es resultiert (nach Kühlung und Abscheidung von Wasser, welches noch geringe Mengen Ammoniak enthält) ein stickoxyd- und sauerstofffreier Stickstoff, mit einem dem angewandten Verhältnis O_2/NH_3 entsprechenden Wasserstoff-Gehalt¹⁵⁾.

In derselben Weise wie bei den früher besprochenen Beispielen läßt sich die Verteilung des Umsatzes an den Nickel-Netzen verhältnismäßig einfach abschätzen: ein 250-maschiges Nickelnetz aus $0,012 \text{ cm}$ dickem Draht und (nach Tab. 8) $0,814 \text{ cm}^2$ reduzierter Oberfläche entspricht einem theoretischen Wabengitter von 250 Maschen je cm^2 und einer Höhe $h = 0,0129 \text{ cm}$, welches dieselbe reduzierte Oberfläche aufweist ($S = 3,74 \text{ z} \sqrt{n} = 0,814$, woraus sich $z = h = 0,814/3,74 \cdot 16,85 = 0,0129 \text{ cm}$ ergibt). Gemäß Gleichung 5 errechnet sich der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in ein Gemisch aus 13 Vol. Ammoniak und 80 Vol. Stickstoff (d. h. aus 14% NH_3 und 86% N_2 bei 0° und 760 Torr) zu $0,184 \text{ cm/sec.}$; somit beträgt der reduzierte Diffusionskoeffizient $D' = 0,184 \cdot 3,52 = 0,648$ bei 1100° und 0,685 bei 1200° C .

Die Korrektur des dimensionslosen Faktors durch Änderung der Gaszusammensetzung und Volumenzunahme ist gering: so besteht z. B. bei 90% Umsatz bezogen auf Sauerstoff (Unterschußkomponente) die Gasphase unmittelbar am Katalysator aus etwa 4,3% NH_3 , 12,6% H_2O und 83,1% N_2 ; der Diffusionskoeffizient erhöht sich gemäß Gleichung 5 nur auf $D_a = 0,187$ und somit beträgt der Korrekturfaktor $\gamma_D = 0,187/0,184 = 1,016$. Da ferner die Reaktion $2 \text{ NH}_3 + 1,5 \text{ O}_2 = \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ mit einer Volumenzunahme von $1/3$ Mol je Mol umgesetzten Sauerstoffs verbunden ist, so ergibt sich bei einem Umsatz $\varphi = 90\%$ ein Korrekturfaktor für die Gasströmungsgeschwindigkeit von $\gamma_v = 1,03$. Die Gesamtkorrektur des dimensionslosen Faktors f beträgt also $\gamma_f = 1,016/1,03 = 0,987$ und kann vernachlässigt werden, da f zwischen $\varphi = 0\%$ und $\varphi = 90\%$ nur um 0,65% (im Mittel) abnimmt.

Zur Ermittlung der für einen 90proz. Umsatz benötigten Zahl der Wabengitter entnimmt man Tab. 2 den Wert $f = 0,177$, woraus sich $z = f \cdot v_0/n D' = 0,177 \cdot 100/250 \cdot 0,468 = 0,109 \text{ cm}$ bei 1100° C ergibt. Die

¹⁵⁾ Diese bequeme, von mir entwickelte Methode ermöglicht, in einfachen Apparaten Sauerstoff-freien Stickstoff zu erzeugen, welcher z. B. als Schutzgas für Glühöfen benutzt wird. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird durch Rückführung eines Teiles des zur Spülung benutzten Schutzgases erhöht. Es wurden zahlreiche handliche und stets einsatzbare Apparate entwickelt. Die Nickelnetze erwiesen sich von großer Lebensdauer (näheres s. u. a. DRP. 641596, Andrusow, IG.-Farbenind.; Chem. Zbl. 1937 I, 3383).

Zahl der genau aufeinander gelegten Wabengitter ist demnach $z/h = 0,109/0,0129 = 8,5$.

Bei ungeordneter Zusammenlegung der Netze (insbes. wenn sie gegeneinander um einen Winkel von $25-35^\circ$ gedreht werden) kann der Korrekturfaktor für den Verschiebungseffekt zu etwa $\gamma_n = 2,1-2,2$ angenommen werden. Somit würden etwa 4 Netze genügen, um den Sauerstoff bis auf 10% abreagieren zu lassen; die restlichen 10% benötigen, nach ähnlichen Überlegungen wie im Beispiel der Tab. 7, nochmals etwa 5-6 Netze. An letzteren wird außerdem der noch nicht verbrannte Ammoniak rein katalytisch zersetzt. Als Reserve für eine etwaige Steigerung des Durchsatzes, sowie für die rein thermische Spaltung des Ammoniak-Restes unter Ausnutzung der hohen Temperatur können noch weitere 6 Netze hinzukommen. Es besteht so die Gewähr, daß kein Sauerstoff bzw. Stickoxyd in dem auf diese Weise erzeugten Schutzgas verbleibt.

Die Berechnungen stimmen mit den technischen Erfahrungen überein: bei den oben erwähnten Bedingungen werden an den Nickelnetzen in einem Brenner von nur 22 cm Durchmesser bereits 128 m^3 eines (nach Abscheiden des Wassers) etwa 4% Wasserstoff enthaltenden Stickstoffs erzeugt.

Aus meinen zahlreichen Versuchen geht u. a. hervor, daß die Oxydation von Ammoniak überwiegend durch molekularen Sauerstoff bewirkt wird. Denn in der sog. Reduktionszone in unmittelbarer Nähe der Katalysatoroberfläche liegt neben Ammoniak sogar Wasserstoff vor, so daß dort kein atomarer Sauerstoff zu vermuten ist. Trotzdem verläuft die Umsetzung des Ammoniaks mit dem herandiffundierenden molekularen Sauerstoff ebenso schnell wie in dem eigentlichen Oxydationsgebiet, d. h. mit Sauerstoff im Überschuß.

Zusammenfassung

Es wird der Umsatz in Gasen mit reaktionsfähigen Bestandteilen untersucht, die durch Rohre strömen, an deren Wandung der Prozeß katalysiert wird. Vorausgesetzt wird, daß der Prozeß praktisch momentan stattfindet und daß das Gleichgewicht ganz auf Seiten der Reaktionsprodukte liegt.

In Gleichungen werden Beziehungen angegeben zwischen dem Umsatzgrad φ , der Strömungsgeschwindigkeit, den Ausmaßen des durchströmten Rohres und dem Diffusionskoeffizienten der im Unterschuß vorhandenen Reaktionskomponente.

Es werden Näherungsgleichungen für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten mitgeteilt. Der fortschreitende Umsatz macht häufig eine Korrektur der Strömungsgeschwindigkeit und des Diffusionskoeffizienten notwendig.

Es wurde gefunden:

- Bei gegebenem Gasdurchsatz wird der gleiche Umsatz in Rohren mit verschiedenem Durchmesser und verschiedener Form nach gleicher Rohrlänge erreicht.
- Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit wächst für einen bestimmten Umsatz die notwendige Rohrlänge bzw. die Verweilzeit mit dem Quadrat des Rohrradius (wichtig für Rohrbündel).

Die Ergebnisse werden auf die Katalyse an hintereinander geschalteten Wabengittern und Netzen übertragen. Als Beispiel wird die Ammoniak-Oxydation an feinmaschigen Drahtnetzen behandelt. Aus den Versuchen mit Sauerstoff im Unterschuß wird geschlossen, daß die Oxydation des Ammoniaks überwiegend durch molekularen Sauerstoff bewirkt wird.

Eintrag am 12. Dezember 1950 [A 362]

Zuschriften

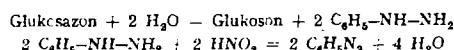
Osonhydrazone, eine neue Verbindungsklasse der Zucker

Zur Kenntnis der Osazon-Bildung

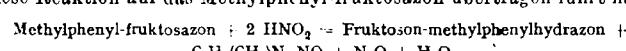
Aus dem Chem. Inst. der Universität Berlin und dem Chem. Inst. der Universität Greifswald

Mitgeteilt von Dr. G. HENSEKE, Greifswald

Nach bisher unveröffentlichten Arbeiten von H. Ohle und A. Czyzewski kann man Phenylglukosazon in verd. Alkohol bei Gegenwart relativ kleiner Mengen Mineralsäure mit 2 Mol Natriumnitrit wie folgt umsetzen:



Diese Reaktion auf das Methylphenyl-fruktosazon übertragen führt nach:



in 60-80proz. Ausbeute zu einem Oson-methylphenylhydrazone, welches noch alle 4 Hydroxyl-Gruppen der Zuckerkette im freien Zustand enthält.

H. Ohle und G. Henseke¹⁾ konnten zeigen, daß dieses Oson-methylphenylhydrazone auch aus 1-Phenyl-2-methylphenyl-osazonen, die dem Mischosazon-Typ A²⁾, entsprechen, bei der Umsetzung mit salpetriger Säure zugänglich ist. In diesem Zusammenhang wurde ein Verfahren entwickelt, welches es gestattet, ein Mischosazon vom Typ A aus Glukose, Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin in guter Ausbeute darzustellen.

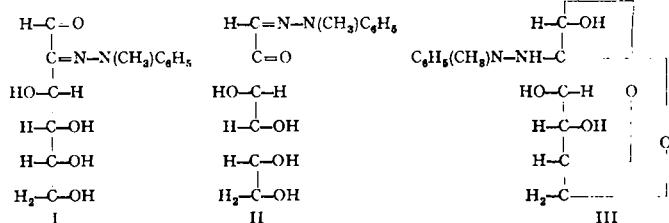
Für das Oson-methylphenylhydrazone (I oder II) wurde mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution (III) bewiesen (s. S. 356).

Diese Arbeiten fortsetzend konnte Verf. Mischosazon aus Glukose und Fruktose gewinnen, die am C₁ der Zuckerkette den

¹⁾ Dissert. G. Henseke, Berlin 1947.

²⁾ L. L. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2419 [1935]; Votocek u. Vondracek, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3848 [1904]; Percival, J. chem. Soc. [London] 1941, 750-755.

Thiosemicarbazid-Rest, am C₂ Methyl-phenylhydrazin tragen. Bei der Umsetzung mit Nitrit wurde wieder das oben beschriebene Osonhydrazon isoliert. Da III das bei der Osazon-Bildung aus Fruktose und Methyl-phenylhydrazin (Fruktose-methylphenylhydrazon + Methylphenylhydrazin = Fruktoson-methylphenylhydrazon + Methylanilin + NH₃) bisher nicht isolierte Zwischenprodukt darstellt, hat Verf. versucht, dieses



bisher hypothetische Zwischenprodukt direkt aus Zuckern unter den Bedingungen der Osazon-Bildung zu gewinnen. Es ist gelungen, aus Fruktose und p-Tolyl-d-isoglukosamin bei Einwirkung von 2 Mol Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung unter bestimmten Reaktionsbedingungen in mehr als 50 proz. Ausbeute das Fruktoson-methylphenylhydrazon kristallisiert zu isolieren. Man kann das zweite Mol Methyl-phenylhydrazin durch Chinon bzw. durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzen. Überraschenderweise erhält man bei Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf Glukose ebenfalls das Fruktoson-methyl-phenylhydrazon. Man muß erwägen, ob nicht stets die Osazon-Bildung aus Glukose bei Verwendung von Methyl-phenylhydrazin über dieses Fruktose-Derivat verläuft.

Ein ausführlicher Bericht wird an anderer Stelle gegeben werden.

Eingeg. am 3. Juli 1951

[A 371]

Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium, TH. Stuttgart

am 22. Juni 1951

H. SCHÄFER, Stuttgart: *Neuere Untersuchungen zur Chemie der Elemente Niob und Tantal.*

Die Analyse von Nb₂O₅-Ta₂O₅-Proben geschieht indirekt. Man ermittelt das Gewicht der im Vakuum sublimierten Pentachloride und das der daraus gewonnenen Oxyde. Die Begleitelemente Ti und Sn werden hierbei, und auch beim präparativen Arbeiten, weitgehend über die leichtflüchtigen Tetrachloride abgetrennt. Ausgangspräparate mit z. B. 50% TiO₂ liefern nach einmaliger Trennung Endprodukte mit < 0,03% TiO₂.

Reines NbCl₅ schmilzt bei 204,7°, reines TaCl₅ bei 216,5°. NbCl₅ und TaCl₅ sind im flüssigen und im festen Zustand völlig mischbar. Diese Mischungen verhalten sich ideal.

NbCl₄ wird in braunen Nadeln erhalten, wenn NbCl₅ mit Nb, Fe, Al oder H₂ reduziert wird. Auch beim Umsatz von NbO₂ mit AlCl₃ oder NbCl₅ entsteht NbCl₄ neben AlOCl, bzw. NbOCl₃. Stets ist zu beachten, daß NbCl₄ leicht in NbCl₃ + NbCl₅-gas zerfällt. Dieser Zerfallsdruck wurde mit einer Taupunktsmethode gemessen.

TaCl₄ wird in großen braunschwarzen Kristallen bei der Einwirkung von TaCl₅-Dampf auf Al bei 400° gewonnen.

Niob und Tantal lassen sich dadurch trennen, daß man die Pentachloride partiell reduziert. Ein Arbeitsgang liefert Nb- oder Ta-Präparate mit ≥ 99% Reinheit. Ein weiterer Weg zur Niob-Tantal-Trennung besteht in der fraktionierten Auslaugung der Erdsäure niederschläge mit salzsaurer Oxalsäurelösung. Die hierbei als Bodenkörper vorliegende Erdsäure stellt eine Niob-Tantalsäure-Mischphase dar.

Auch die Pentoxyde Nb₂O₅ und Ta₂O₅ bilden Mischkristalle. Bei der Reduktion solcher Pentoxyd-Mischungen mit feuchtem Wasserstoff besteht der heterogene Bodenkörper aus einer (Nb, Ta)₂O₅- und einer (Nb, Ta)O₂-Mischphase.

Ausführlich werden die Ergebnisse in der Z. anorg. u. allgem. Chemie veröffentlicht.

H. S. [VB 301]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 7. Juni 1951

A. von ANTROPOFF, Uelzen: *Die Gasadsorption von kleinsten bis zu höchsten Drücken.*

J. GOUBEAU, Göttingen: *Die Hydrolyse von Halogeniden.*

Die Grundreaktion der partiellen Hydrolyse einer Gruppe von Halogeniden läßt sich aufteilen in eine primäre Anlagerung der Wasser-Moleköl an das positiv geladene Zentralatom des Halogenids unter gleichzeitiger Lockerung der Bindungen der Halogen- wie der Wasserstoffatome. Die Schwächung dieser Bindungen, die sehr beträchtlich wird, wenn unter Bildung eines Durchdringungskomplexes ein freies Elektronenpaar des Wassers in das Elektronensystem des Zentralatoms mit einbezogen wird, kann zum Platzwechsel eines Protons vom Wasserstoff zum Halogen führen, damit zu einer weiteren Schwächung der Bindung des Halogens an das Zentralatom und schließlich zur Loslösung von Halogenwasserstoff. An diese Substitutionsreaktion der Hydrolyse, die zu Hydroxyl-Gruppen führt, können sich unter zwischenmolekularer HCl bzw. H₂O-Abspaltung Kondensationsreaktionen anschließen unter Bildung höhermolekularer Verbindungen. Die Neigung einzelner Elemente zu derartigen Kondensationsreaktionen läuft parallel mit der Tendenz zur Bildung von Polysäuren. Als weitere Folgereaktionen können Dismutationen der primären Hydrolyseprodukte eintreten in Hydroxyd bzw. Oxyd einerseits und Halogenid andererseits, besonders dann, wenn das Zentralatom koordinativ ungesättigt ist.

Die an POCl₃, PCl₃, SiCl₄, SiF₄, BCl₃ und AlCl₃·O(C₂H₅)₂ durchgeführten Versuche wurden zur präparativen Darstellung der ersten Hydrolyseprodukte unternommen. Sie wurden mit Eis, mit kristallwasserhaltigen Salzen, mit Hydroxyden und wenn notwendig sogar mit Oxyden durchgeführt. Im letzteren Fall kann von Hydrolyse nur noch in einem weiten Sinn des Wortes gesprochen werden. Im einzelnen konnten folgende Verbindungen erhalten werden:

POCl₃ (gemeinsam mit *H. Schulz*): HPO₂Cl₂
 PCl₃ (gemeinsam mit *H. Schulz*): P(OH)₃, H₄P₂O₅, P₂O (wenig)
 SiCl₄ (gemeinsam mit *W. Warncke*¹): SiCl₃OH, Si₂OCl₆, Si₂OCl₅OH, Si₃O₂Cl₈ u. a.
 SiF₄ (gemeinsam mit *H. Grosse-Ruyken*²): Si₂OF₆, Si₃O₂F₈, (SiOF₂)_x
 BCl₃ (gemeinsam mit *H. Keller*³): B₂O₃, B₃O₂Cl₃
 AlCl₃·O(C₂H₅)₂ (gem. mit *H. Röhlfs*): AlCl₂OH · OR₂, [Al(OH₂)₆]_n, Cl₂OH, AlOCl. G. [VB 299]

GDCh-Ortsverband Münster

gemeinsam mit dem Chem. Kolloquium

am 18. Juni 1951

O. GLEMSE, Aachen: *Neuere Untersuchungen über Metallhydroxyde und Oxyhydrate.*

Die Verbindungen der Systeme Metalloxyd/Wasser werden neu unterteilt: I. Hydroxyde, enthalten nach der Strukturanalyse die OH-Gruppe. II. Hydroxyhydrate, z. B. LiOH · H₂O Lithiumhydroxydmonohydrat. III. Oxydaquate, bestehen aus Oxyd + Wasser. Z. B. TiO₂ + xH₂O, Ti₂O₃ · xH₂O. IV. Oxyhydrate, echte Hydrate von Metalloxyden; allgem. Bezeichnung von Verbindungen der Bruttoformel Me_xO_y · zH₂O, wenn über die Wasserbindung nichts ausgesagt werden soll. Beim System TiO₂/H₂O wird durch dielektrische Messungen und Aufnahme isobarer Abbaukurven übereinstimmend festgestellt, daß TiO₂ + H₂O vorliegt, die Präparate demnach als Oxydaquate bezeichnet werden müssen. Ebenso verhalten sich Präparate der Systeme ThO₂/H₂O und MnO₂/H₂O. Die braunen Niederschläge, die aus Eisen(III)-salz-Lösungen mit Ammoniak oder Alkalilauge gefällt werden, sind nach Elektronenbeugungsaufnahmen und dielektrischen Messungen als Oxydaquate zu betrachten. Die Formulierung Fe(OH)₃ ist nicht richtig.

Zahlreiche Untersuchungen über Hydroxyde mit Einfach- und Doppelschichtengittern (nach *Feitknecht*) werden angeführt. Das blaue Kobalt(II)-hydroxyd tritt im Doppelschichtengitter nach dem PbJ₂-Typ auf. Seine Konstitutionsformel ist



die Hauptschichten entsprechen Co₂(OH)₂, die ungeordnet eingelagerten Zwischenschichten Co(OH)₂. Hingegen kristallisiert rosafarbenes Kobalt(II)-hydroxyd im Einfachschichtengitter des gleichen Typs. Aus dem blauen Hydroxyd wird durch Luftoxydation grünes Kobalt(II, III)-hydroxyd



mit Doppelschichtengitter nach dem CdCl₂-Typ in topochemischer Reaktion gewonnen. Ihm entspricht in der Struktur schwarzblaues Nickel (II, III)-hydroxyd 4 Ni(OH)₂ → NiOOH. Weitere Nickelhydroxyde mit Doppelschichtengitter sind 4 NiOOH → NiOOH und 3 NiOOH → NiOOH, ersteres leitet sich vom PbJ₂-Typ, letzteres vom CdCl₂-Typ ab. Während man beim Eisen-Doppelschichtengitter noch nicht mit Sicherheit gefunden hat, lassen sich beim Mangan die bekannten Mangan(II)-manganite als 4 MnO₂ → Mn(OH)₂ mit Doppelschichtengitter nach dem PbJ₂-Typ formulieren (*Feitknecht*).

Niedere Hydroxyde des Molybdäns und Wolframs erhält man durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Oxyde bzw. Hydroxyde des gen. Metalles. Aus MoO₃ entstehen so nacheinander die genotypischen Verbindungen: Blaues Mo₄O₁₀(OH)₂, blaues Mo₂O₄(OH)₂, bordeauxrotes Mo₅O₇(OH)₂ und olivgrünes MoO(OH)₂. Durch thermische Zersetzung geht MoO(OH)₂ unter H₂-Abspaltung in Mo₆O₇(OH)₂ über. Aus MoO₃ · 2H₂O sind noch blaues, krist. MoO_{2.40} · xH₂O und blaues, krist. Mo₈O₁₅(OH)₁₀ zu gewinnen. Auch amorphe Präparate, z. B. Mo₈O₂₃ · xH₂O, MoO_{2.75} · xH₂O und H[Mn₃O₂] werden als Hydroxyde betrachtet, da sie das Wasser konstitutiv gebunden enthalten.

¹ Vgl. *J. Goubeau u. R. Warncke*, Z. anorg. Chem. 259, 109 [1949].

² Vgl. *J. Goubeau u. H. Grosse-Ruyken*, ebenda 264, 230 [1951].

³ Vgl. *J. Goubeau u. H. Keller*, ebenda 265, 73 [1951].