

Trennung von Monophosphat, Phosphit, Hypophosphit und Hypodiphosphat durch Papierelektrophorese

Von Prof. Dr. ROBERT KLEMENT und Dipl.-Chem. H. FRIESER

Die Trennung von Monophosphat PO_4^{3-} (I), Phosphit HPO_3^{2-} (II), Hypophosphit H_2PO_2^- (III) und Hypodiphosphat $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ (IV) durch Papierelektrophorese¹⁾ beruht auf der im elektrischen Feld verschiedenen großen Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen. Nachweis der Flecken gelingt mit einem Sprühreagenz und UV als Phosphomolybdänblau²⁾. II und III werden vorher mit Bromdampf zu I oxydiert. IV bleibt unverändert und gibt mit dem Sprühreagenz im UV einen charakteristischen himmelblauen Farbton. Die Blaufärbung hängt stark von der Art des Puffers und dem Alter des Sprühreagenzes ab. Je älter dieses ist, um so geringer ist die Blaufärbung des Streifens. Durchgehend blau gewordene Streifen können mit NH_3 -Gas wieder aufgehellt werden, ohne daß die die Ionenorte kennzeichnenden Anfärbungen verblasen. (Unveröffentl. Beobachtung von E. Stumpp).

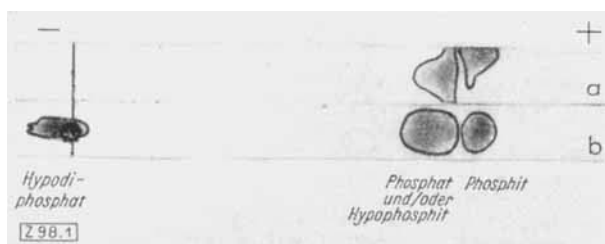


Bild 1

Elektropherogramme von Natriumsalzen verschiedener Phosphorsäuren. Versuchsbedingungen: Borat-HCl-Pufferlösung $\text{pH} = 8$, 220 Volt, Laufzeit $2\frac{1}{2}$ h.
a) Unbekanntes Gemisch, b) bekanntes Gemisch

Die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen wird gemessen³⁾. Bei pH 5 bis 12 wandert II am schnellsten, bei pH 8 IV überhaupt nicht, sondern zeigt eher eine rückläufige Tendenz. Bei dem als am günstigsten erkannten pH 8 (Borat-Puffer) aber wandern I und III gleich schnell. Es ist deshalb nötig, sie analytisch zu unterscheiden.

Ausführung: Für die Versuche werden benützt: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾. Von den papierchromatographisch auf ihre Reinheit geprüften Salzen werden 0,1 m Lösungen hergestellt und für die einzelnen Versuche 0,00025 bis 0,003 ml verwendet (0,77 bis 18,6 γ P). Am besten bewährt sich eine Menge von 0,0005 ml (1,51 bis 3,1 γ P). Von den Gemischen werden 0,001 ml benützt. Auf einen längs halbierten Elphor-Streifen⁵⁾ (Whatman I) wird 0,001 ml Lösung einige cm von einem Ende entfernt aufgebracht. Der Streifen wird von den Enden her so in die Pufferlösung getaucht, daß um die Auftragsstelle etwa 8 cm² trocken bleiben, und dann über den Rahmen gespannt. Liegen alle Streifen über dem Rahmen, so werden die noch trockenen Stellen mit Pufferlösung besprüht, der Rahmen rasch in die Kammer eingesetzt und damit der Stromkreis geschlossen. Die Laufzeit beträgt bei 110 Volt $5\frac{1}{2}$ h, bei 220 Volt $2\frac{1}{2}$ h. Die Streifen werden mit warmer Luft auf dem Rahmen vor-, dann auf Filtrierpapier zu Ende getrocknet (etwa 10 min) und in ein hohes Becherglas mit Bromdampf gehängt (1 bis 2 min). Nach Verflüchtigung überschüssigen Broms an der Luft wird mit Sprühreagenz besprüht und noch feucht mit UV bestrahlt. Nach etwa 1 h hellt man die trockenen Streifen mit NH_3 -Gas auf und markiert die Anfärbung.

Ob I und III nebeneinander vorliegen, läßt sich bequem entscheiden: Zum Nachweis von III wird eine etwas konzentriertere Lösung des unbekannten Gemisches in einem Reagenzglas mit gesättigter $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung im Überschuß versetzt⁶⁾. Der Niederschlag wird durch ein feinporiges Filter filtriert. Von dem nur noch I enthaltenden Filtrat läßt man einen Tropfen auf einem kleinen Papierstreifen eintrocknen. Man oxydiert, besprüht und entwickelt im UV-Licht. Starke gelbe Fluoreszenz zeigt III, der Fleck wird intensiv graublau. Zum Nachweis von I wird ein Tropfen der unbekannten Lösung auf einen Streifen gebracht,

gleich besprüht und belichtet. Zeigt sich Fluoreszenz, so ist I vorhanden. Beläßt man den Streifen länger im UV-Licht, so wird nach einiger Zeit auch bei Abwesenheit von I und IV ein blauer Fleck sichtbar, da auch II und III ein Molybdänblau bilden, das aber anderer Art als das aus dem Phosphomolybdat gebildete sein dürfte. Das Verfahren ist an unbekannten Gemischen erprobt und als zuverlässig erkannt worden und der papierchromatographischen Trennung⁷⁾ besonders an Schnelligkeit überlegen (Bild 1).
Eingeg. am 10. Dezember 1953 [Z 98]

Zu den Arbeiten „Über die katalytische Ammoniak-Oxydation und die schnell verlaufenden katalytischen Prozesse“

Mitteilung 12 und 15 von L. Andrussow

Von Dr. phil. habil. WALTHER KRAUSS, München

In der Arbeit 12^{1,2)} zeigt Andrussow, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Ammoniak-Oxydation bei Normaldruck durch die Diffusion der Reaktionsteilnehmer bestimmt wird. Zum vollständigen Umsatz des NH_3 genügt bei 1200 °C eine Verweilzeit im ganzen Kontaktraum von weniger als $\approx 10^{-8}$ sec. Bei kleinen Drucken hatte ich³⁾ schon gezeigt, daß die Diffusion der Reaktionsteilnehmer zum Kontakt geschwindigkeitsbestimmend sein muß und die Reaktionen bei 1100 °C am Kontakt selbst in $\approx 10^{-10}$ sec ablaufen. Da es sich einmal um Abschätzungen handelt, zum anderen von Andrussow die Verweilzeit im ganzen Kontaktraum angegeben wird, kann man wohl sagen, daß die Arbeiten zu dem gleichen kinetischen Ergebnis führen.

Andrussow¹⁾ kritisiert den von Bodenstein und Mitarb.⁴⁾ aufgestellten Reaktionsmechanismus. Ich möchte zu einigen Punkten Stellung nehmen:

1.) Die für die Primärreaktion nach Andrussow ($\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$) notwendigen aktivierten O_2 -Molekeln sind bisher am Kontakt noch nicht nachgewiesen oder angenommen. Bekannt und allgemein angenommen werden vielmehr adsorbierte O-Atome⁵⁾. Somit lassen sich zwei Primärgleichungen formulieren: $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_3\text{O}$ oder $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$. Wir haben NH_3O nachgewiesen und gezeigt, daß NH unter rein oxydativen Bedingungen nicht auftritt⁶⁾.

2.) Ein Teil der Einwände gegen unsere Folge (1) S. 23) stützen sich auf ein Schema⁷⁾, in dem fälschlich in der oberen Hälfte O statt O_2 steht. Daß es ein Druckfehler ist, geht aus dem Wortlaut eindeutig hervor. Wir haben ausdrücklich eine Verteilung des NH_3O auf Reaktionen mit O-Atomen und O_2 -Molekeln vorgeschlagen. Somit ergibt sich:

a) Die einfachste Reaktion wurde von uns abgelehnt, Begründung unter 1). — b) Die Nitroxyl-Bildung kann nach unserm Schema nur dann unterbleiben, wenn nicht genügend O-Atome vorhanden sind. Dies ist bei kleinen Drucken der Fall, wenn nicht gerade große O_2 -Überschüsse angewendet werden. Im Gleichgewichtszustand, der bei der Katalyse jedoch nicht erreicht wird, würde die O-Atomkonzentration etwa $\frac{1}{1000}$ der bei Normaldruck sein. Unter Normalbedingungen ist jeweils zu überlegen — und namentlich an oxydischen Kontakten —, ob die stationäre O-Atomkonzentration groß ist. — c) NH_3O reagiert selbstverständlich nicht unter allen Umständen bevorzugt mit O_2 -Molekeln. Sind genügend O-Atome vorhanden, reagiert es sogar schon bei tiefer Temperatur bevorzugt mit diesen. Dies ist an Oxydkontakten hinreichend von uns gezeigt worden⁸⁾. — d) Wir lehnen lediglich für NH_3 eine Reaktion mit O_2 ab. Inwiefern wir an irgend einer Stelle unseres Schemas „inkonsequent“ waren, kann ich nicht erkennen. Andrussow hat die Reaktion $\text{NH}_3\text{O} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ausgelassen, die aber dort ausdrücklich angeführt ist.

3.) Die NO-Bildung soll nach Andrussow in einer Reaktion über $\text{HNO} + \text{O}_2$ bzw. $\text{HNO} + \text{O}$ bestehen. Es müßten also merkliche

¹⁾ A. Bonnin u. P. Sué, C. r. hebdom. Acad. Sci. (Paris) 234, 960 [1952] durch Z. analyt. Chem. 138, 386 [1953]. Hypodiphosphat ist hier nicht untersucht worden.

²⁾ L. Andrussow, diese Ztschr. 63, 21 [1951].

³⁾ L. Andrussow, ebenda S. 350.

⁴⁾ W. Krauss, Z. Elektrochem. 54, 264 [1951].

⁵⁾ M. Bodenstein u. G. Büttner, Trab. Congr. Int. Quim. pura appl. 3, 475 [1934]. M. Bodenstein, Helv. Chim. Acta 18, 758 [1935]; Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 71, 353 [1937]; Z. Elektrochem. 47, 500 [1941]. W. Krauss, Z. physik. Chem. B 39, 81 [1938]; Z. Elektrochem. 53, 320 [1949]; 54, 264 [1950]. W. Krauss u. H. Schulte, Z. physik. Chem. B 45, 1 [1939]. W. Krauss u. A. Neuhaus, ebenda 50, 333 [1941].

⁶⁾ A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Physik II/2, Akadem. Verlags-Ges. Leipzig 1944.

⁷⁾ W. Krauss, Z. physik. Chem. B 39, 81 [1938].

⁸⁾ Referat zu einem Vortrag, diese Ztschr. 67, 446 [1949].

⁹⁾ W. Krauss u. A. Neuhaus, Z. physik. Chem. B 50, 333 [1941]. W. Krauss, Z. Elektrochem. 53, 320 [1949]. A. v. Nagel, ebenda 36, 754 [1930].

¹⁾ W. Grassmann u. Mitarb., Dtsch. med. Wschr. 76, 333 [1951]; Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 290, 1 [1952]; Naturwiss. 37, 397 [1950].

²⁾ B. Sansoni, diese Ztschr. 65, 423 [1953].

³⁾ B. Sansoni u. R. Klement, ebenda 65, 422 [1953].

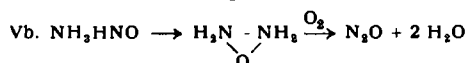
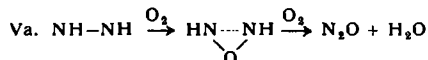
⁴⁾ E. Leiniger u. Th. Chulski, J. Amer. chem. Soc. 71, 2385 [1949].

⁵⁾ Fa. Bender & Hobein, München.

⁶⁾ L. Wolf u. W. Jung, Z. anorg. allgem. Chem. 201, 353 [1931].

Atomkonzentrationen vorhanden sein. Weshalb lehnt *Andrussow* die Reaktion $\text{NH}_3 + \text{O}$ ab, wenn er sie noch als Nebenreaktion wieder zulassen will? Außerdem müßte dann wohl auch die Reaktion $\text{NH}_3 + \text{HNO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ eingesetzt werden, da nicht ohne weiteres einzusehen ist, weshalb sie soviel langsamer verlaufen soll. Die Annahme eines Gleichgewichtes $\text{HNO} = \text{NO} + \text{H}$ ist vielleicht möglich, die Reaktion selbst bisher noch nicht bewiesen. Die Bildung läßt sich genau so gut über $\text{NH}_3\text{O} + \text{O}_2$ erklären.

4.) Die Reaktion der N_2O -Bildung



erscheint hypothetisch. Sie würde wohl außerdem in Stufen über O-Atome gehen, die *Andrussow* ablehnt. Bekannt und auch von *Andrussow* angenommen ist $2 \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Hierzu gesellt sich nach *R. Wendlandt*⁹⁾ noch die Reaktion $\text{NH}_3\text{O} + \text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ zur Erklärung der Verluste im technischen Verfahren.

5.) Wenn *Andrussow* organische Reaktionen zur Stütze seiner HNO-Folge als Analogien anführt, so muß man einen Schritt weiter gehen. Es ist bekannt, daß unter geeigneten schonenden Bedingungen z. B. die Oxydation des Anilins nachweisbar über Phenylhydroxylamin zu Nitrosobenzol geht¹⁰⁾. Ähnliches gilt für Benzylamin. *Andrussow* hat in seinen Gleichungen an dieser Stelle auch statt O_2 , 20 geschrieben. Damit ergeben sich mindestens die gleichen Analogien für die Hydroxylamin-Theorie, wobei noch auf die elektrolytische Oxydation des NH_3 verwiesen sei.

6.) Daß Reaktionen in der Gasphase vorkommen können, wurde von uns nie bezweifelt, nur spielen sie bei der eigentlichen Katalysatorreaktion keine Rolle und müssen erst berücksichtigt werden, wenn man aus den Endprodukten der Normaldruckkatalyse einen Mechanismus der Kontaktreaktion aufstellen will. Wir hatten uns zunächst nur für die reine Katalysatorreaktion interessiert. Da Normaldruckversuche aus ihren stabilen Endprodukten nicht ohne weiteres einen Rückschluß auf den Mechanismus zulassen, waren wir ja gerade genötigt, die Methode der kleinen Drucke zu verwenden.

7.) *Andrussows* Meinung hinsichtlich der Bedingungen für die N_2O -Bildung stimmt mit der unseren weitgehend überein.

8.) Die Annahme, daß die Versuche von *K. A. Hofmann* und Mitarb.¹¹⁾ über die Nitrit- und Nitrat-Bildung nicht über NH_3O zu deuten seien, steht im Widerspruch zu den Autoren.

Es besteht somit keine Veranlassung, das NH_3O als Primärprodukt zu Gunsten des HNO aufzugeben.

Eingeg. am 12. Januar 1952

Erwiderung

Über den Mechanismus der katalytisch schnellverlaufenden Reaktionen und die Ammoniak-Oxydation

Mitteilung 17

Zur Bemerkung von W. Krauss¹²⁾

Von Dr. LEONID ANDRUSSOW, Paris

Viele schnellverlaufende katalytische Prozesse können so gedeutet werden, daß in unmittelbarer Nähe des Katalysators Aktivierung oder Deformation eines oder beider Reaktionspartner stattfindet und ein sog. Reaktionsknäuel entsteht. Stellt sich eine reaktionsgünstige Umgruppierung innerhalb des Knäuels oder des Annäherungskomplexes ein, so folgt eine Spaltung in zwei oder mehrere Teile. z. B.: $\text{CH}_4 + \text{O}_2^* = \text{CH}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; das Formaldehyd wird auf ähnliche Weise weiteroxydiert¹³⁾ oder spaltet sich in CO und H_2 . Dicyan führt in zwei Stufen (vgl. Mitteilung 14) zu Stickoxyd $(\text{CN})_2 + \text{O}_2^* = (\text{CN})_2\text{O}_2 = \text{CN}\cdot\text{NO} + \text{CO}$; $\text{CN}\cdot\text{NO} + \text{O}_2^* = 2\text{NO} + \text{CO}$ ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$)¹⁴⁾.

⁹⁾ R. Wendlandt, Z. Elektrochem. 53, 307 [1949].

¹⁰⁾ Bamberger u. Seligmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 685 [1903].

¹¹⁾ K. A. Hofmann u. Mitarb., ebenda 59, 204 [1926]; 60, 1190 [1927]; 62, 2509 [1929]; 62, 3000 [1929].

¹²⁾ W. Krauss, vorstehende Bemerkung, in welcher meine Mitteilungen 12 und 15 bereits zitiert sind. Ferner seien erwähnt: Mitteilungen 13, 14 und 16 – Bull. Chim. Soc. France 18, 45, 50 u. 981 [1951]; Mitteilungen 1, 7 u. 8 – diese Ztschr. 39, 321 [1926] u. 41, 205 u. 262 [1928]; Mitteilungen 4, 5 u. 9 – Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 523 u. 2005 [1927]; 71, 776 [1938].

¹³⁾ Bei Hochdruckoxydationen mit Sauerstoff im Unterschuß wird bei mittleren Temperaturen neben Wasserstoff auch Methanol erhalten, das in der Reduktionszone u. a. aus Formaldehyd gebildet werden könnte.

Es liegt kein Grund zur Annahme vor, daß gerade beim Ammoniak, welches schnell und vollständig schon bei 240 °C am Platin und bei noch tieferen Temperaturen, am Palladium verbrannt werden kann, eine vorherige Aufspaltung des Sauerstoffes in Atome vorangehen muß.

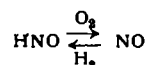
Die Vorgänge an der katalytischen Oberfläche weisen einen viel feineren Mechanismus auf als eine rohe Spaltung in Atome. Zur Beschleunigung der Reaktionen genügt eine im Vergleich hierzu geringe Deformation der Molekel bzw. ihrer Elektronenhülle. Von den intermolekularen Umgruppierungen werden diejenigen bevorzugt, welche eine Überwindung geringerer Widerstände erfordern. Bei der Auswahl der Reaktionen sind daher die energetischen, strukturellen und Gleichgewichts-Verhältnisse und vor allem die relativen Stabilitäten zu berücksichtigen¹⁴⁾.

Bei den Bedingungen der technischen Oxydation von Ammoniak sowie noch höheren Temperaturen ist von allen Sauerstoff-haltigen Verbindungen, neben Stickoxyd, das Nitroxyl HNO am stabilsten. Deshalb wird auch seine Bildung bevorzugt, wonach (da HNO₂ bezüglich der Gleichgewichtslage ungünstig liegt) oxydative Dehydrierung zu NO folgt¹⁵⁾.

Das Schema hat sich gut bewährt. Es sei hinzugefügt, daß in meiner 16. Mitteilung die Verhältnisse im Hochvakuumgebiet behandelt wurden, um den Gültigkeitsbereich der von mir aufgestellten kinetischen Gleichungen abzugrenzen: die Diffusionsgeschwindigkeiten sind im Hochvakuum so beträchtlich, daß sie nicht mehr dem langsamsten Vorgang entsprechen. Dasselbe wurde betreffend den Bildungsmechanismus von Hydroxylamin hervorgehoben:

- 1.) Bei der katalytischen Reduktion von Stickoxyd, die nur über HNO gedacht werden kann, konnte Hydroxylamin erst unter 300 °C und dabei nur in geringer Ausbeute erhalten werden (vgl. Mitteilg. 4; viele unveröffentlichte Versuche liegen ebenfalls vor).
- 2.) Platin ist über 1250–1350 °C besonders im Hochvakuum sehr flüchtig.
- 3.) Kühlt man die an der heißen Platinoberfläche gebildeten Reaktionsgase unmittelbar mit flüssiger Luft ab, so können die gebildeten Stickoxyde teilweise zu Hydroxylamin reduziert werden, und zwar an dem abgekühlten, äußerst fein verteilten Platin. Sobald die Kühlung unterbleibt, fällt auch die Hydroxylamin-Ausbeute zu Gunsten der Stickoxyde aus.
- 4.) Diese Reduktionserscheinungen sind am stärksten in dem Gebiet der Sauerstoff-Konzentrationen, bei welchen gemäß meiner Theorie eine Reduktionszone vorliegt und neben den Stickoxyden auch reduzierende Verbindungen entstehen (Näheres Mitteilg. 16).
- 5.) Unter anderen Bedingungen ist Hydroxylamin, trotz zahlreichen Bemühungen, nicht nachgewiesen worden.

Da von *Krauss* zugegeben wird, daß Nitroxyl in beträchtlichen Mengen gebildet werden kann (wenn „genügend“ O-Atome vorhanden), sei nur auf die Umkehrbarkeit der oxydativen Dehydrierung



sowie auf folgende Erfahrung hingewiesen: Zur Erzielung guter NO-Ausbeuten genügt es nicht, daß die Katalysatoren an sich den Sauerstoff zu aktivieren vermögen, sie müssen darüber hinaus eine dehydrierende Eigenschaft aufweisen.

Wie in den Mitteilungen 12 und 15 muß darauf verzichtet werden, auf alle möglichen Nebenreaktionen einzugehen, die besonders bei tiefen Temperaturen vermutet werden können. Vermerkt sei nur, daß bei tieferen Temperaturen (gemäß Gleichung VIB) das Gebilde $\text{NH}_3\cdot\text{HNO}$ über den Reaktionsknäuel $\text{NH}_4\text{NO}\cdot\text{O}_2$ direkt in N_2O und Wasser zerfallen könnte, ohne vorher Ammonnitrat zu bilden, das an sich instabil ist und leicht N_2O ergibt. Ähnliche Reaktionen müssen stets in Erwägung gezogen werden, obgleich sicherlich das meiste N_2O über 2HNO gebildet wird.

Zwischen NH und NH_3O besteht reaktionskinetisch doch ein schwerwiegender Unterschied. Nach meinen Messungen war kein merklicher Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, gleichgültig ob die Ammoniakoxydation mit Sauerstoff-Überschuß oder -Unterschluß ausgeführt wurde.

Setzt man in letzterem Falle zum Gasgemisch absichtlich Wasserstoff zu, so wird das Ammoniak, wie Versuche zeigten, in ebenfalls weniger als 10^{-8} sec umgesetzt (bei 800–1000 °C). Da hierbei die Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff belegt war, dürften Sauerstoff-Atome in nennenswerter Konzentration nicht zu vermuten sein. Vielmehr werden die herandiffundierenden Sauerstoff-Molekeln im Wirkungsbereich des Katalysators deformiert und reagieren sofort.

¹⁴⁾ Die sehr interessanten energetischen Gesichtspunkte sollen einer besonderen Mitteilung vorbehalten werden.

¹⁵⁾ Laut Mitteilungen 12 und 14 ist jedoch das Zustandekommen des neuen Gebietes der Stickstoff-Bildung unter 300 °C der Oxydation von HNO zu HNO₂, gefolgt durch weitere Reaktion mit Ammoniak, zuzuschreiben.